(3)

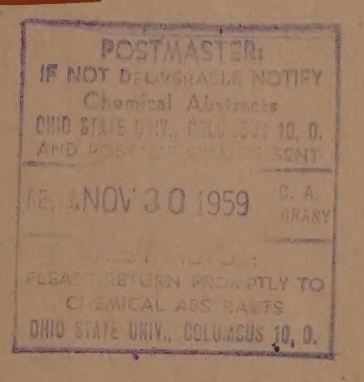
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.,
Otdel. Khim. Nauk

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

10

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, No. 10



10

ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 5-00-11, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 16/X-1959 г. Т-10042 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. $5^1/_2$
Печ. л. 15,07+1 вклейка Уч.-изд. л. 16,7 Тираж 3200 Заказ 2170

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

В. Р. КЛОКМАН

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СТЕПЕНИ ДИССОЦИАЦИИ КОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩЕГОСЯ СОЕДИНЕНИЯ МЕТОДОМ ИЗОМОРФНОЙ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Известное положение Курнакова относительно зависимости радиуса кривизны кривой плавкости соединения от степени диссоциации его было высказано еще в 1912 г. [1]. После этого многие авторы пытались вывести теоретическое уравнение кривой плавкости бинарного соединения. Наиболее удобный вид уравнения, связывающего степень диссоциации соединения, радиус кривизны кривой плавкости в точке плавления соединения, температуру и теплоту плавления соединения, был дан Млодзеевским [2] и Есиным [3]. При помощи этого уравнения в 1947 г. Есин [4] оценил степень диссоциации файяллита (Fe_2SiO_4), а в 1956 г. Аносов и Пацукова [5] определили степени диссоциации четырех двойных солей: $KCl \cdot ZnSO_4$, $KBr \cdot ZnSO_4$, $PbF_2 \cdot PbCl_2$ и $KCl \cdot MgCl_2$. Кроме этих работ имеются еще только две работы, в которых были рассчитаны степени диссоциации органических соединений [6, 7]. Степень диссоциации в этом случае определялась по виду кривой плавкости соединения на основании уравнения Шредера.

Приведенный краткий перечень работ, посвященных экспериментальному определению степени диссоциации химических соединений при плавлении, свидетельствует о том, что этот чрезвычайно интересный вопрос до сих пор еще очень мало изучен. На основании полученного нами экспериментального материала мы считаем возможным предложить новый метод определения степени диссоциации — метод изоморфной сокристаллизации.

Работами школы Хлопина было показано, что распределение микроколичеств вещества между жидкой и изоморфной кристаллической фазами, в случае достижения термодинамического равновесия между выделившимися кристаллами и раствором, происходит по закону Хлопина. Это значит, что отношение объемных и весовых концентраций микрокомпонента в твердой и жидкой фазах остается постоянным, независимо от относительных количеств фаз, т. е. остаются постоянными константа распределения K и коэффициент кристаллизации D. Коэффициент кристаллизации D связан с константой распределения K следующим уравнением:

$$D = \frac{K \cdot c}{d},$$

где c — содержание микрокомпонента в 1 *мл* раствора, а d — удельный вес твердой фазы. Отсюда видно, что постоянство коэффициента кристаллизации D является доказательством постоянства константы распределения K.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что коэффициент кристаллизации D является характерной величиной для любой пары изоморфных веществ. Определение зависимости D от различных факторов, таких как температура, состав жидкой фазы и т. п., может служить методом изучения химических равновесий как в растворе, так

и в твердой фазе [8]. Детальное изучение влияния состава жидкой фазы позволило установить следующую закономерность [9, 10]: коэффициент кристаллизации *D* остается практически постоянным, если изменение состава жидкой фазы не влечет за собой изменения отношения активностей ионов макро- и микрокомпонента. Если же за счет образования комплексных или недиссоциирующих соединений происходит преимущественное уменьшение активности ионов макрокомпонента, то *D* возрастает; при преимущественном уменьшении активности ионов микрокомпонента *D* падает.

Исследования, начатые нами под руководством Хлопина по изучению распределения микрокомпонента между расплавом и изоморфной кристаллической фазой, показали, что поведение микрокомпонента в расплаве во многом аналогично его поведению в растворе. Распределение микрокомпонента между расплавом и изоморфной твердой фазой происходит по тому же закону Хлопина, т. е. коэффициент кристаллизации *D* остается величиной постоянной независимо от количества выделенной твердой фазы [11]. Механизм выравнивания концентрации микрокомпонента в твердой фазе, так же как и в растворе, сводится к процессу перекристаллизации [12], и, наконец, в расплавах намечается та же зависимость между изменением отношения активностей ионов макро- и микрокомпонентов и коэффициентом кристаллизации *D* [13]. Интересно отметить, что метод изоморфной сокристаллизации позволяет также обнаружить полиморфные превращения твердой фазы, если они приводят к образованию модификации неизоморфной с соответствующим соединением микрокомпонента [14]. Таким образом, и в области расплавов метод изоморфной сокристаллизации может быть использован для выяснения вопроса о состоянии микро- и макрокомпонентов как в твердой фазе, так и в расплаве.

В наших предыдущих работах в качестве макрокомпонента мы пользовались простыми неорганическими солями — хлоридами, нитратами и сульфатами бария, стронция, кальция и свинца. В качестве микрокомпонента служили изоморфные соли радия или меченные радиоактивным изотопом соли свинца. Работы проводились с двойными системами, имеющими простую эвтектику, вдоль кривых плавкости которых происходила кристаллизация чистых компонентов. Определения коэффициента кристаллизации в этих системах показали, что *D* остается величиной постоянной в очень широком интервале температур, в некоторых системах в пределах 180°. Резкое изменение значения *D* наблюдалось только в одном случае, когда при определенной температуре происходило полиморфное превращение твердой фазы, приводящее к образованию модификации, не изоморфной соединению микрокомпонента. В последней нашей работе впервые в качестве макрокомпонента нами было взято конгруэнтно плавящееся соединение $KCaCl_3$, образующееся в двойной системе: $KCl—CaCl_2$.

Известно [15], что хлориды калия, рубидия и цезия дают с хлористым кальцием одно соединение состава $M^I M^{II} Cl_3$, прочность которого возрастает при переходе от калия к цезию, о чем свидетельствуют температуры плавления соответствующих соединений и характер максимумов на кривой плавкости. Исследования диаграмм состояния тройной системы $RbCl — CsCl — CaCl_2$ показали, что комплексные соединения $RbCaCl_3$ и $CsCaCl_3$ являются изоморфными и образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов так же, как хлориды рубидия и цезия. Отсюда можно было предположить, что соединения $RbCaCl_3$ и $KCaCl_3$ тоже будут изоморфными. Проверить это предположение можно было при помощи метода изоморфной сокристаллизации, взяв в качестве макрокомпонента соединение $KCaCl_3$, а в качестве микрокомпонента меченное радиоактивным изотопом рубидия — Rb^{86}— соединение $RbCaCl_3$. Диаграмму плавкости системы $KCl — CaCl_2$ мы рассматривали как две самостоятельные диаграммы: $KCl — KCaCl_3$ и $KCaCl_3— CaCl_2$. В соответствии с этим

ветвь соединения в двойной системе $KCaCl_3$— KCl — жидкая фаза, представляет собой смесь хлористого калия и соединения $KCaCl_3$. Количество соединения отвечало имевшемуся в расплаве количеству хлористого кальция, если принять, что соединение не диссоциирует. При работе на ветви соединения в системе $KCaCl_3$— $CaCl_2$—жидкая фаза, представляет соответственно смесь хлористого кальция и соединения $KCaCl_3$. Количество соединения в расплаве определяется содержанием хлористого калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения коэффициента кристаллизации D * надо знать количества микро- и макрокомпонентов, перешедших в твердую фазу. Первое рассчитывалось по разности содержания рубидия в расплаве до и после выделения из него твердой фазы, второе определялось по внесенному в расплав избытку твердой фазы. Методика проведения эксперимента отличалась от ранее описанной [16] только тем, что пробы начального

Таблица 1

Температура опыта в °С	Содержание в твердой фазе в %		D
	макрокомпонента	микрокомпонента	
623	30,1	28,6	0,93
623	42,8	43,6	1,03
		Среднее	0,98±0,05
640	20,2	20,4	1,00
640	24,1	24,1	1,00
640	30,0	30,3	1,00
640	30,7	32,9	1,10
640	42,5	39,3	0,90
640	44,5	44,7	1,01
640	51,0	51,4	1,01
		Среднее	1,01±0,03
685	38,6	38,9	1,01
713	43,7	46,0	1,19
728	24,7	30,2	1,32
728	25,8	32,7	1,40
728	32,2	37,0	1,47
728	36,1	45,0	1,44
728	40,4	49,5	1,30
728	42,6	51,0	1,40
		Среднее	1,39±0,06
738	30,7	43,4	1,72
738	32,7	47,0	1,82
738	34,9	47,7	1,70
		Среднее	1,74±0,04

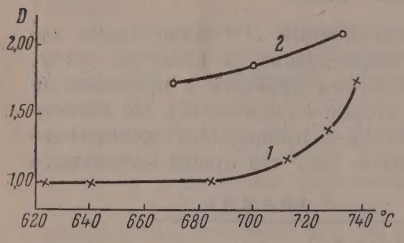
$$D = \frac{x\,(1-y)}{y\,(1-x)},$$

и конечного расплавов брались при помощи кварцевых трубок и капилляров, так как в этой системе мы работали при высоких температурах. Первая серия опытов по изучению распределения $RbCaCl_3$ между распла-

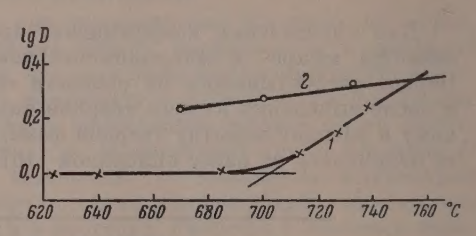
* где x и y — доли микро- и макрокомпонентов в твердой фазе; $1 - x$ и $1 - y$ — доли микро- и макрокомпонентов в жидкой фазе.

вом и кристаллами $KCaCl_3$ была проведена нами в двойной системе $KCaCl_3$—KCl. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на фиг. 1 (кривая *1*).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что: 1) коэффициент кристаллизации D остается величиной постоянной независимо от количества выделенной твердой фазы при данном составе и температуре расплава. Это служит доказательством того, что $RbCaCl_3$ изоморфно сокристаллизуется с $KCaCl_3$; 2) коэффициент кристаллизации D остается величиной постоянной в интервале температур 623—700°.



Фиг. 1. Зависимость коэффициента кристаллизации от температуры



Фиг. 2. Зависимость lg D от температуры

При дальнейшем возрастании температуры наблюдается резкое увеличение значения коэффициента кристаллизации. Это особенно хорошо видно, если на оси ординат отложить lg D (фиг. 2, кривая *1*). Прямые, проведенные по экспериментальным точкам, пересекаются при температуре 702°.

Такой ход изменения значения коэффициента кристаллизации с температурой может быть, как нам кажется, объяснен следующим образом. По всей вероятности, до температуры 700° в жидкой фазе не происходит изменений, приводящих к нарушению отношения активности ионов макро- и микрокомпонентов. Начиная же с 700°, идет процесс, приводящий к преимущественному уменьшению активности ионов макрокомпонента, так как значение коэффициента кристаллизации увеличивается. Таким процессом может быть процесс диссоциации соединения $KCaCl_3$ на составляющие его простые соли KCl и $CaCl_2$.

Нами была сделана попытка рассчитать степень диссоциации этого соединения из полученных экспериментальных данных. Увеличение значения коэффициента кристаллизации при наличии диссоциации макрокомпонента в жидкой фазе происходит потому, что в формулу для расчета D мы подставляем неправильное значение долей макрокомпонента, перешедшего в твердую фазу и оставшегося в расплаве. Вследствие диссоциации соединения в жидкой фазе будет находиться меньшее количество макрокомпонента, и выделившееся в твердую фазу количество его, которое мы определяем по внесенной нами навеске, на самом деле будет составлять бóльшую долю. Микрокомпонент же распределяется соответственно количеству макрокомпонента в жидкой и твердой фазе и значению D. Зная доли микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу и оставшегося в расплаве, и приняв коэффициент кристаллизации равным единице при отсутствии диссоциации, можно определить действительную долю макрокомпонента в твердой фазе и расплаве при наличии диссоциации. Отсюда, зная количество макрокомпонента, выделенного в твердую фазу, можно определить количество его в жидкой фазе. По разности с количеством соединения, которое должно было бы находиться в расплаве согласно диаграмме плавкости при этой температуре, можно рассчитать степень диссоциации.

Рассчитанная таким образом степень диссоциации $KCaCl_3$ при различных температурах приведена в табл. 2 и на фиг. 3 (прямая *1*). Прямая, проведенная через эти три точки, пересекает ось абсцисс (когда

$\alpha = 0$) при температуре 700°, т. е. при той же температуре, при которой пересекаются и прямые зависимости $\lg D$ от температуры, при которой, как мы предположили, начинается диссоциация соединения. Из этого же графика можно определить степень диссоциации $KCaCl_3$ при температуре его плавления. Степень диссоциации при 754° равняется 0,58. Если наши рассуждения правильны, тогда, определив зависимость коэффициента

Таблица 2

Температура в °С	α
713	0,16
728	0,28
738	0,42

Таблица 3

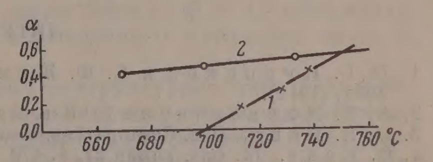
Температура опыта в °С	D
670	1,73
700	1,86
733	2,11

Таблица 4

Температура в °С	α
670	0,42
700	0,46
733	0,53

кристаллизации от температуры для этой же пары микро- и макрокомпонентов, но в системе $CaCl_2$— $KCaCl_3$, и рассчитав по полученным данным степень диссоциации соединения при различных температурах, мы должны получить то же самое значение степени диссоциации в точке плавления соединения.

Во второй серии опытов нами была определена зависимость от температуры коэффициента кристаллизации $RbCaCl_3$ при распределении его между расплавом и кристаллами $KCaCl_3$ в системе $CaCl_2$— $KCaCl_3$. Результаты опытов даны в табл. 3 и на фиг. 1 (кривая *2*). Как видно из табл. 3 и фиг. 1 (кривая *2*), коэффициент кристаллизации D не остается постоянной величиной в этом интервале температур. С увеличением температуры D растет. Абсолютные значения коэффициента кристаллизации в этой системе больше, чем в системе KCl — $KCaCl_3$ при одних и тех же температурах. Это значит, что диссоциация $KCaCl_3$ в этой системе больше, чем в первой системе.



Фиг. 3. Зависимость степени диссоциации $KCaCl_3$ от температуры

Если принять, что при отсутствии диссоциации в этой системе коэффициент кристаллизации так же будет равен единице, как и в системе KCl—$KCaCl_3$, тогда можно рассчитать степень диссоциации соединения в системе $CaCl_2$— $KCaCl_3$. Значения степени диссоциации $KCaCl_3$ в системе $CaCl_2$— $KCaCl_3$ приведены в табл. 4 и на фиг. 3 (кривая *2*).

Прямая, проведенная через эти точки, пересекает первую прямую в точке плавления соединения. Таким образом, и в системе $CaCl_2$ — $KCaCl_3$ мы получили то же самое значение степени диссоциации соединения $KCaCl_3$ при температуре его плавления. Это свидетельствует о том, что метод изоморфной сокристаллизации может быть использован для определения степени диссоциации соединения, причем не только при температуре его плавления, но и на всем протяжении существования фазы.

Интересно отметить, что прямая зависимости $\lg D$ от температуры в системе $CaCl_2$ — $KCaCl_3$ (фиг. 2, прямая *2*) пересекает прямую зависимости $\lg D$ от температуры в системе KCl—$KCaCl_3$ (фиг. 2, прямая *1*) также при температуре плавления соединения. Отсюда значение коэффициента кристаллизации $RbCaCl_3$ при распределении его между расплавом и кристаллами $KCaCl_3$ при температуре его плавления равно 2,22. Таким образом впервые определен коэффициент кристаллизации микрокомпонента при распределении его между твердой и жидкой фазами в отсутствие третьего компонента (растворителя).

В заключение выражаю искреннюю благодарность В. Я. Аносову за консультацию по вопросу расчета состава расплавов и В. М. Вдовенко за предоставленную возможность проведения этой работы.

ВЫВОДЫ

1. Коэффициент кристаллизации в системах $KCaCl_3$— $RbCaCl_3$—KCl и $KCaCl_3$— $RbCaCl_3$ — $CaCl_2$ при данной температуре и составе расплава остается величиной постоянной независимо от количества выделенной твердой фазы, что является доказательством наличия изоморфизма между соединениями $KCaCl_3$ и $RbCaCl_3$.

2. Экстраполяцией определен коэффициент кристаллизации $RbCaCl_3$ при распределении его между кристаллами и расплавом $KCaCl_3$ при температуре его плавления в отсутствие растворителя.

3. На основании характера изменения значений коэффициента кристаллизации с температурой высказано предположение, что степень диссоциации соединения $KCaCl_3$ в системах KCl—$KCaCl_3$ и $CaCl_2$—$KCaCl_3$ различна и зависит от природы второго компонента системы.

4. Рассчитаны степени диссоциации соединения $KCaCl_3$ при различных температурах в системах KCl—$KCaCl_3$ и $CaCl_2$—$KCaCl_3$.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
8.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Ж. русск. хим. об-ва 44, 1964, (1912).
2. А. Б. Млодзеевский, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа 6, 5 (1933).
3. О. Е. Есин, Изв. Сектора физ.-хим. анализа 19, 151 (1940).
4. О. Есин, Ж. физ. химии 21, 4, 479 (1947).
5. В. Я. Аносов и Н. Н. Пацукова, Ж. неорган. химии 1, № 6, 1223 (1956).
6. R. Kremann, Monatsh. Chem. 25, 1215 (1904).
7. J. Kendall, J. E. Booge, J. Chem. Soc. 127, 1768 (1925).
8. В. Г. Хлопин, Избр. труды, т. 1, Изд. АН СССР, М.— Л., 1957.
9. В. Г. Хлопин и А. П. Ратнер, Докл. АН СССР 27, 723 (1930).
10. A. Ratner, J. Chem. Phys. 1, 789 (1933).
11. В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1949, № 3, 254; В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман и Е. Г. Пекельная, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, № 2, 250; В. Р. Клокман, А. А. Мельникова и Н. И. Урюпина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, № 6, 953; В. Р. Клокман, В. К. Зиновьева и И. А. Цевелева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 5, 800.
12. В. Г. Хлопин, В. Р. Клокман, А. Н. Мурин и В. Д. Нефедов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, № 12, 127.
13. В. Р. Клокман, Ж. неорган. химии 3, 1, 33 (1958).
14. В. Р. Клокман, В. А. Поляков и А. А. Мельникова, Тр. конференции по использованию меченых атомов в научных исследованиях и в сельском хозяйстве, Изд. АН СССР, М., 1958.
15. Е. П. Дергунов и А. Г. Бергман, Докл. АН СССР, 75, 6, 815 (1950).
16. В. Г. Хлопин и В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1949, № 3, 254.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

М. М. ДУБИНИН и Е. Г. ЖУКОВСКАЯ

ОБ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С РАЗВИТОЙ ПЕРЕХОДНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

В одном из предыдущих сообщений были изложены результаты исследования изотерм адсорбции ряда образцов активных углей по парам бензола при 20° и парам азота при —195°, применяющихся в качестве стандартных веществ при изучении и оценке адсорбционных свойств активных углей [1]. Анализ экспериментальных данных в свете развитой нами потенциальной теории адсорбции для адсорбентов с энергетически неоднородной поверхностью [1—5] позволил установить количественное соответствие адсорбционных свойств углей по парам азота и бензола. Экспериментальное значение коэффициента аффинности характеристических кривых азота при стандартном паре бензоле ($\beta = 1$) составляло $\beta = 0,33 \pm 0,01$ и хорошо совпадало с отношением парахоров азота и бензола по Сагдену (0,338).

В изученных образцах активных углей 1-го структурного типа [3] адсорбция происходила в ограниченном стенками микропор объеме адсорбционного пространства. Поэтому в соответствии с экспериментальными данными предельные объемы адсорбционного пространства для активных углей этого структурного типа выражали объемы микропор, если поверхность переходных пор углей не развита существенно. Было также установлено, что различие в предельных объемах адсорбционного пространства углей по азоту и бензолу обязано эффекту ультрапористости, т. е. недоступности части объема микропор для более крупных молекул бензола. Этот экспериментально обоснованный вывод позволил сформулировать идею нового способа изучения распределения объема микропор по размерам, основанного на методе «молекулярных щупов» [1, 6].

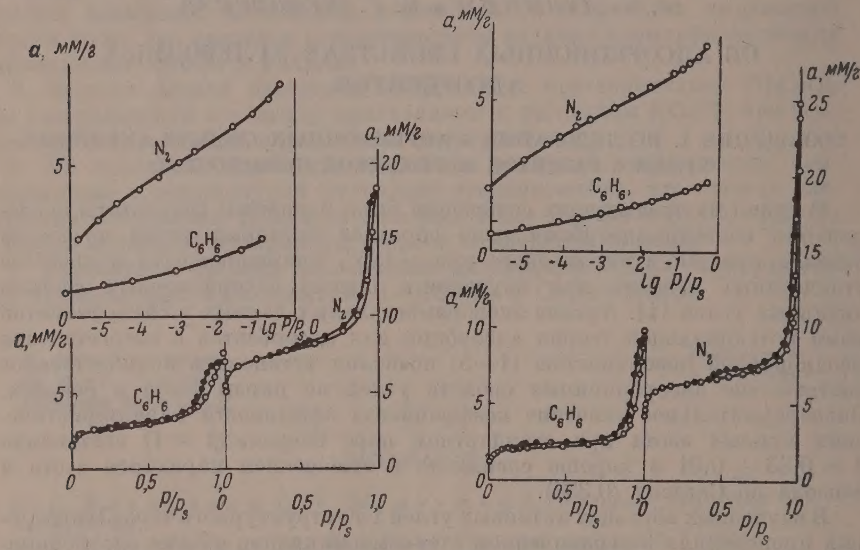
В настоящей работе объектами исследования являлись активные угли с развитой переходной пористостью. Образцы углей были специально получены для детального изучения процесса капиллярной конденсации различных паров в переходных порах. При измерении изотерм сорбции и десорбции паров бензола и азота были также изучены в широком интервале равновесных относительных давлений обратимые адсорбционные ветви изотерм. Полученные экспериментальные данные представляют существенный интерес для детального рассмотрения и обсуждения, так как они относятся к более общему случаю адсорбции паров на адсорбентах смешанного структурного типа [3]. Результаты опытов по капиллярной конденсации паров будут изложены в одном из сообщений другой серии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пять образцов активных углей с сильно развитой переходной пористостью. Четыре из них были получены в лабораторных условиях, а пятый являлся промышленным образцом. Ниже приводятся основные сведения об образцах активных углей:

1) АУ 10, 11 и 12. Гранулированные угли прогрессирующей активации на основе растительного сырья и древесной смолы. Активированы до обгаров от 35 до 60% углекислым газом при 950°.

2) АУ 13. Получен по [7] путем карбонизации в атмосфере инертного газа остатка после выпаривания водного раствора, содержавшего на 100 вес. ч. сахарозы 50 вес. ч. $CaCl_2$, с последующей термической обработкой продукта карбонизации на протяжении 0,5 часа при 800°. Образовавшийся уголь тщательно промывался вначале разбавленной соля-



Фиг. 1. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° на АУ 11. Шкала величин адсорбции бензола расположена слева и соответственно для азота — справа. Десорбционные точки обозначены черными кружками.

Фиг. 2. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° на АУ 13. Десорбционные точки обозначены черными кружками.

ной кислотой, а потом дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор-ион и высушивался.

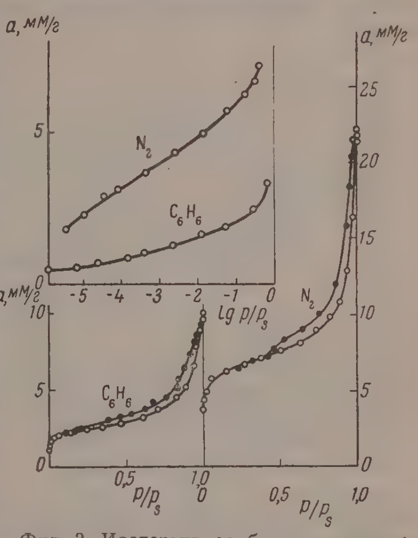
3) АУ 14. Промышленный образец гранулированного активного угля марки F (F=Kohle) предприятия Leuna (ГДР).

Исследование изотерм сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° производилось по вакуумному методу сорбционных весов. Установка и техника постановки опытов детально описаны в статье [8]. Образцы активных углей применялись в виде фракции зерен 0,5—1 *мм*. Особенностью в данной работе являлось применение для измерений изотерм сорбции и десорбции паров бензола и азота одних и тех же навесок каждого образца угля, составлявших ~100 *мг*. Таким путем исключалась возможная неоднородность разных навесок одного и того же угля. Предварительное эвакуирование углей производилось при 450° на протяжении 8 час. до достижения в системе ваккума $<10^{-6}$ *мм* рт. ст. Как правило, измерения изотерм повторялись не менее двух раз.

Особое внимание обращалось на достижение состояния сорбционного равновесия. В адсорбционной области изотерм равновесие обычно устанавливалось за 0,5—1,5 час., и адсорбционные и десорбционные точки хорошо укладывались на одну и ту же кривую. Более медленно достигалось равновесие в капиллярно-конденсационной области изотерм, в особенности при сорбции (6—8 час.). Измеренные давления азота исправлены

на термомолекулярный эффект по [9]. Практически эта поправка имела значение для относительных давлений $<5\cdot10^{-5}$.

В качестве примеров на фиг. 1—3 изображены в одинаковых масштабах изотермы сорбции и десорбции паров бензола и азота для типичных образцов активных углей. На каждой фигуре начальные участки изотерм дополнительно представлены в полулогарифмических координатах. Для всех изученных образцов углей кривые изотерм характеризуются обратимой адсорбционной областью до точек начала гистерезисных петель, выражающих несовпадение сорбционных и десорбционных ветвей изотерм в интервале высоких относительных давлений. В области гистерезиса сорбционные ветви круто поднимаются, в особенности при давлениях, приближающихся к состоянию насыщения. Для всех образцов углей величины адсорбции паров бензола для точек начала гистерезиса заключаются в интервале 20—35% от предельных величин сорбции. Это свидетельствует о том, что при $p/p_s = 1$ основное количество паров сорбируется в результате капиллярной конденсации паров в переходных порах углей. Характер и величины гистерезисных петель на изотермах сорбции в основном зависят от развития объемов переходных пор активных углей и их распределения по размерам пор.



Фиг. 3. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° на АУ 14. Десорбционные точки обозначены черными кружками.

Несмотря на развитие переходной пористости, для адсорбционных ветвей изотерм изученных образцов активных углей в достаточно широком интервале равновесных относительных давлений применимо уравнение изотермы адсорбции для адсорбентов первого структурного типа [3]:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B\frac{T^2}{\beta^2}(\lg p_s/p)^2}, \tag{1}$$

где W_0 — предельный объем адсорбционного пространства; B — константа, характеризующая кривизну изотермы; v — объем миллимоля ожиженного пара при температуре опыта T и β — коэффициент аффинности характеристической кривой. В линейной форме уравнение изотермы адсорбции (1) имеет вид:

$$\lg a = C - D(\lg p_s/p)^2, \tag{2}$$

где

$$C = \lg\frac{W_0}{v} \tag{3}$$

и

$$D = 0{,}434\,B\frac{T^2}{\beta^2}, \tag{4}$$

На фиг. 4 сплошными линиями изображены изотермы адсорбции паров бензола и азота в линейной форме для АУ 14, обладающего наиболее развитой удельной поверхностью переходных пор. Интервалы относительных давлений, в которых уравнение (2) применимо, существенно сужены со стороны высоких давлений.

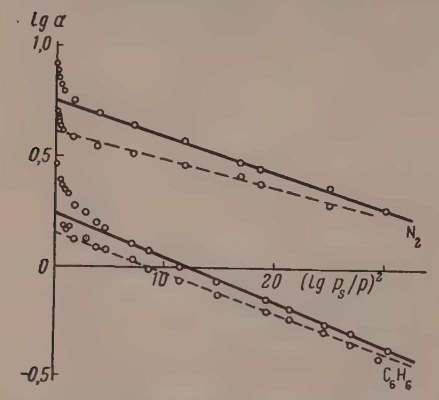
В табл. 1 и 2 приведены константы уравнения изотермы адсорбции (2) для всех изученных образцов активных углей и указаны интервалы относительных давлений, в которых уравнение удовлетворяет экспериментальным данным. В таблицах помещены величины относительных давлений $(p/p_s)_0$ для точек начала гистерезиса и соответствующие им объемы сорбированных паров в ожиженном состоянии, которые условно обозначены как объемы микропор $v_{ми}$. Через v_s обозначены предельные сорбционные объемы:

$$v_s = a_s v, \quad (5)$$

где a_s— предельная величина сорбции при $p/p_s = 1$, причем по [4] разность:

$$v_п = v_s - v_{ми} \quad (6)$$

можно также условно назвать объемом переходных пор. Приведенные в табл. 1 и 2 удельные поверхности переходных пор $s_п$ вычислены по [10] как поверхности адсорбционных пленок в этой разновидности пор.



Фиг. 4. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° и азота при —195° для АУ 14 в линейной форме по уравнению (2). Прерывистыми прямыми изображены изотермы, исправленные на адсорбцию в переходных порах

По опытным данным таблиц верхние границы относительных давлений интервала применимости уравнения изотермы адсорбции не превышают $1,5 \cdot 10^{-2}$ для бензола и $4 \cdot 10^{-2}$ — для азота. Относительные давления для точек начала гистеризиса весьма близки к средним значениям, полученным в первой части работы [1] и составляющим для бензола $(p/p_s)_0 = 0,175$ и для азота $(p/p_s)_0 = 0,45$. Таким образом, большее или меньшее развитие объема переходных пор в активных углях не сказывается на положении точек начала гистерезиса. Как и в предыдущем иссле-

Таблица 1

Сорбция паров бензола при 20°

АУ	C	$D \times 10^2$	Интервал применимости p/p_s	Точка начала гистерезиса $(p/p_s)_0$	Точка начала гистерезиса $v_{ми}$ в $см^3/г$	$v_п$ в $см^3/г$	$s_п$ в $м^2/г$	v_s в $см^3/г$
10	0,260	1,22	$3 \cdot 10^{-6}$—$6 \cdot 10^{-3}$	0,170	0,192	0,363	93	0,555
11	0,340	1,49	$3 \cdot 10^{-6}$—$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,170	0,227	0,430	117	0,657
12	0,372	1,56	$8 \cdot 10^{-6}$—$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,175	0,250	0,663	157	0,923
13	0,242	1,48	$1,2 \cdot 10^{-6}$—$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,175	0,183	0,683	93	0,866
14	0,240	1,98	$1,2 \cdot 10^{-6}$—$6 \cdot 10^{-3}$	0,170	0,208	0,680	186	0,888

Таблица 2

Сорбция паров азота при —195°

АУ	C	$D \times 10^2$	Интервал применимости p/p_s	Точка начала гистерезиса $(p/p_s)_0$	Точка начала гистерезиса $v_{ми}$ в $см^3/г$	$v_п$ в $см^3/г$	$s_п$ в $м^2/г$	v_s в $см^3/г$
10	0,755	1,10	$2 \cdot 10^{-6}$—$3 \cdot 10^{-2}$	0,43	0,235	0,261	87	0,496
11	0,827	1,14	$3 \cdot 10^{-6}$—$4 \cdot 10^{-2}$	0,44	0,271	0,364	105	0,635
12	0,868	1,50	$1 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-1}$	0,47	0,304	0,541	135	0,845
13	0,768	1,15	$8 \cdot 10^{-6}$—$3 \cdot 10^{-2}$	0,43	0,232	0,628	77	0,860
14	0,753	1,59	$3 \cdot 10^{-6}$—$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,43	0,256	0,531	166	0,787

довании [1], сорбционные объемы каждого образца угля по бензолу и азоту для точек начала гистерезиса существенно различаются. Причины этого различия будут подвергнуты обсуждению. Для большинства исследованных образцов углей наблюдается весьма значительное расхождение в предельных сорбционных объемах по бензолу и азоту, влекущее за собой резкие различия в условно обозначенных объемах переходных пор. В данном случае это связано с ненадежностью в экспериментальном определении предельных величин сорбции a_s в связи с тем, что для изученных углей изотермы сорбции ассимптотически приближаются к оси $p/p_s = 1$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

1. По данным табл. 1 и 2 средние величины удельных поверхностей переходных пор исследуемых образцов активных углей заключаются в пределах от 85 *м²/г* для АУ 14 до 176 *м²/г* для АУ 15. Кривизна поверхности переходных пор, эффективные радиусы которых выражаются десятками и сотнями ангстрем, уже не оказывает заметного влияния на адсорбцию. По этой причине величины адсорбции для единицы поверхности переходных пор не могут отличаться сколь-либо существенно от соответствующих величин адсорбции для непористых углеродных адсорбентов, например термически обработанной сажи, при температуре, близкой к температуре активирования углей. Мы располагали достаточно надежными табличными данными по измерениям изотерм адсорбции паров бензола при 20° [11] и паров азота при —195° [12] на сажах Сферон-6, прокаленных при эвакуировании при температуре 900—950°. Так как образец сажи во второй работе несколько отличался по величине удельной поверхности ($S = 125$ *м²/г*) от образца, примененного в первой работе ($S = 108$ *м²/г*), то для полученного последнего образца была измерена изотерма адсорбции азота при —195°. Абсолютные изотермы адсорбции азота для обоих образцов практически совпадали.

Располагая опытными данными по адсорбции для непористых углеродных адсорбентов, мы имели возможность оценить составляющую адсорбции a_2 для поверхности переходных пор при любом заданном равновесном относительном давлении:

$$a_2 = \alpha s_п \text{ мМ/г}, \tag{7}$$

где $s_п$ — удельная поверхность переходных пор активного угля в *м²/г* и α — величина адсорбции, отнесенная к единице поверхности для сажи в *мМ/м²*. Оказалось, что эти величины адсорбции существенны, в особенности в областях средних и более высоких относительных давлений. Таким образом, избранные для исследования образцы активных углей с развитой пористостью по существу относятся к смешанному структурному типу [3], и вычисленные константы C и D уравнения изотермы адсорбции первого структурного типа (2) имеют эффективное значение.

Экспериментальные величины адсорбции a для активных углей можно рассматривать как сумму величин адсорбции a_1 — на поверхности микропор и a_2 — на поверхности переходных пор:

$$a = a_1 + a_2. \tag{8}$$

Согласно формуле (8), экспериментально измеренные величины адсорбции a можно исправить на величины адсорбции в переходных порах a_2, зная удельную поверхность переходных пор $\bar{s}_п$ и интерполированные по графику абсолютной изотермы адсорбции для сажи величины адсорбции α для соответствующих a равновесных давлений. Таким путем по формулам (7) и (8) были вычислены исправленные изотермы, выражающие адсорбцию a_1 только на поверхности микропор углей. К исправленным изотермам адсорбции применимо уже по существу уравнение изотермы (2)

первого структурного типа. На графике фиг. 4 пунктирными прямыми изображены в качестве примера исправленные изотермы адсорбции паров бензола и азота в линейной форме. Вычисленные величины констант C и D приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константы для исправленных изотерм адсорбции

АУ	Бензол, 20°			Азот, —195°		
	C	$D\times10^2$	интервал применимости p/p_s	C	$D\times10^2$	интервал применимости p/p_s
10	0,228	1,20	$7\cdot10^{-6}$—$1\cdot10^{-1}$	0,690	0,831	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$
11	0,295	1,30	$1,2\cdot10^{-6}$—$7\cdot10^{-2}$	0,735	0,886	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$
12	0,305	1,38	$3\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	0,757	1,07	$3\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$
13	0,203	1,43	$2\cdot10^{-5}$—$2\cdot10^{-1}$	0,703	0,791	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$
14	0,155	1,79	$8\cdot10^{-6}$—$7\cdot10^{-2}$	0,610	1,22	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$

Согласно фиг. 4 и табл. 3, введение поправок на адсорбцию в переходных порах привело к заметному изменению наклона прямых и сместило верхнюю границу интервала применимости уравнения изотермы адсорбции в сторону более высоких относительных давлений. В табл. 4 сопоставляются вычисленные по формулам (3) и (4) константы W_0 и B уравнения изотермы адсорбции, имеющие эффективные значения для экспериментальных изотерм и истинные — для исправленных. В табл. 3 приведены

Таблица 4

Константы уравнения изотермы адсорбции и коэффициенты аффинности характеристических кривых

АУ	Экспериментальная изотерма адсорбции				Изотерма, исправленная на адсорбцию в переходных порах				
	$B\times10^6$	β	азот $W_0^{А}$ в $см^3/г$	бензол $W_0^{Б}$ в $см^3/г$	$B\times10^6$	β	азот $W_0^{А}$ в $см^3/г$	бензол $W_0^{Б}$ в $см^3/г$	$W_0^{А}-W_0^{Б}$ в $см^3/г$
10	0,325	0,278	0,197	0,162	0,321	0,317	0,170	0,150	0,020
11	0,398	0,305	0,232	0,194	0,349	0,320	0,188	0,175	0,013
12	0,419	0,270	0,253	0,209	0,370	(0,300)	0,198	0,180	0,018
13	0,396	0,300	0,204	0,155	0,384	0,323	0,175	0,142	0,033
14	0,531	0,296	0,196	0,154	0,480	0,320	0,141	0,128	0,013

также величины коэффициентов аффинности β, вычисленные по константам D неисправленных и исправленных изотерм (2) для бензола и азота по формуле, вытекающей из (4) при принятых условиях опытов:

$$\beta = 0,264\sqrt{\frac{D_{Б}}{D_{А}}}. \tag{9}$$

По данным табл. 4, в результате введения поправок на адсорбцию в переходных порах активных углей, произошло заметное уменьшение констант W_0 и B уравнения изотермы адсорбции. Уменьшение предельных объемов адсорбционного пространства приблизительно прямо пропорционально удельной поверхности переходных пор. Уменьшение констант составляет 2—3% для образцов активных углей с удельной поверхностью переходных пор, меньшей 90 $м^2/г$ (АУ 10 и 13), и становится более существенным при увеличении поверхности. Коэффициенты аффинности характеристических кривых β, вычисленные по эффективным константам $D_{А}$ и $D_{Б}$ (табл. 1 и 2), изменяются в пределах от 0,27 до 0,31, оставаясь меньшими найденных в работе [1] для образцов активных углей с умерен-

но или мало развитой переходной пористостью ($\beta = 0{,}33 \pm 0{,}01$). Коэффициенты аффинности, соответствующие исправленным на адсорбцию в переходных порах изотермам, практически постоянны для всех углей, кроме АУ 12 ($\beta = 0{,}320 \pm 0{,}003$) и по величинам достаточно хорошо совпадают с найденными ранее. Таким образом, эффективные значения констант C и D (табл. 1 и 2) позволяют количественно описать адсорбционное равновесие паров азота и бензола; однако они не имеют смысла реальных физических величин.

2. Адсорбция паров на поверхности переходных пор активных углей и непористых саж может быть описана уравнением изотерм адсорбции для адсорбентов 2-го структурного типа [3]:

$$a = \frac{W_0'}{v} e^{-A \frac{T}{\beta} \lg p_s/p}, \qquad (10)$$

где W'_0 — предельный объем адсорбционного пространства. Это уравнение в линейной форме имеет вид:

$$\lg a = M - N \lg p_s/p, \qquad (11)$$

где

$$M = \lg \frac{W_0'}{v} \qquad (12)$$

и

$$N = 0{,}434\ A \frac{T}{\beta}. \qquad (13)$$

Измеренная Джигит изотерма адсорбции паров бензола при 20° на термически обработанной саже с удельной поверхностью $s = 108$ $м^2/г$ [11] хорошо описывается уравнением (11) в интервале равновесных давлений $p/p_s = 1 \cdot 10^{-4} - 0{,}2$. Константы уравнения составляют: $W_0' = 0{,}077$ $см^3/г$ и $A = 2{,}41 \cdot 10^{-3}$. Измеренная нами изотерма адсорбции паров азота при $-195°$ на том же образце сажи имеет в линейной форме по уравнению (11) ясно выраженный ступенчатый излом в интервале относительных давлений $5 \cdot 10^{-3}$—$6 \cdot 10^{-2}$, и в координатах $\lg a - \lg p_s/p$ может быть выражена двумя линейными участками. Первый из них для $p/p_s = 3 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{3}$ отвечает константам $M = 0{,}413$ ($W'_0 = 0{,}090$ $см^3/г$) и $N = 0{,}222$, а второй для интервала $p/p_s = 6 \cdot 10^{-2}$—$0{,}45$, т. е. в основном для области полимолекулярной адсорбции вплоть до давления, отвечающего точке начала гистерезиса для пористых адсорбентов, характеризуется константами $M = 0{,}346$ ($W_0' = 0{,}077$ $см^3/г$) и $N = 0{,}252$.

Согласно формуле (13), для принятых условий опытов коэффициент аффинности характеристических кривых азота β при стандартном паре бензоле ($\beta = 1$) выражается так:

$$\beta = 0{,}264 \frac{N_Б}{N_А}. \qquad (14)$$

Для первого линейного участка ($N_А = 0{,}222$) $\beta = 0{,}36$ и для второго ($N_А = 0{,}252$) $\beta = 0{,}32$. Таким образом, коэффициент аффинности для адсорбентов II структурного типа в общем близок к полученному значению для адсорбентов I структурного типа $\beta = 0{,}33 \pm 0{,}01$. Причины своеобразной формы изотермы адсорбции паров азота для сажи будут в дальнейшем специально изучены.

3. В случае паров бензола экспериментальные изотермы адсорбции для изученных активных углей могут быть выражены уравнением изотермы адсорбции для адсорбентов смешанного структурного типа:

$$a = \frac{\alpha W_\varepsilon}{v} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg p_s/p)^2} + \frac{(1-\alpha) W_\varepsilon}{v} e^{-A \frac{T}{\beta} \lg p_s/p}, \qquad (15)$$

где W_ε — суммарный предельный объем адсорбционного пространства и α — его доля, приходящаяся на предельный объем адсорбционного пространства, соответствующий структуре первого типа, т. е. адсорбции на поверхности микропор:

$$W_0 = \alpha W_\varepsilon \quad (16) \quad \text{и} \quad W_0' = (1 - \alpha) W_\varepsilon. \qquad (17)$$

В качестве примера рассмотрим, как уравнение (15) описывает экспериментальную изотерму адсорбции для АУ14, характеризующегося наиболее развитой переходной пористостью ($\bar{s}_п = 176$ *м²/г*). Согласно табл. 4, для составляющей адсорбции на поверхности микропор угля $W_0 = 0{,}128$ *см³/г* и $B = 0{,}480 \cdot 10^{-6}$. Для составляющей адсорбции на поверхности переходных пор ($W_0' = 0{,}077 \frac{176}{108} = 0{,}125$ *см³/г* и $A = 2{,}41 \cdot 10^{-3}$, где предельный объем адсорбционного пространства для сажи увеличен в отношении удельной поверхности переходных пор АУ14 к удельной поверхности сажи. В данном случае $W_\varepsilon = 0{,}128 + 0{,}125 = 0{,}253$ *см³/г* и $\alpha = \frac{0{,}128}{0{,}253} = 0{,}507$. Для бензола как для стандартного пара $\beta = 1$. Сопоставление результатов вычислений и экспериментальных данных приведено в табл. 5, где для наглядности первый член уравнения изотермы адсорбции (15) обозначен через a_1, а второй через a_2. Тогда суммарные величины адсорбции a на поверхности микро- и переходных пор угля выразятся так: $a = a_1 + a_2$. Само собой разумеется, что величинами адсорбции на поверхности макропор углей, составляющими 1—2 *м²/г*, можно было пренебречь.

Таблица 5

Сравнение вычисленных и найденных величин адсорбции для АУ14 (бензол, 20°)

p/p_s	a_1 в *мМ/г*	a_2 в *мМ/г*	$a=a_1+a_2$	Найдено a в *мМ/г*	Вычислено a в *мМ/г*
$1{,}03 \cdot 10^{-6}$	0,324	0,020	0,344	0,358	0,338
$3{,}62 \cdot 10^{-6}$	0,421	0,030	0,451	0,439	0,450
$6{,}45 \cdot 10^{-6}$	0,469	0,036	0,505	0,508	0,507
$1{,}09 \cdot 10^{-5}$	0,518	0,042	0,560	0,565	0,565
$2{,}42 \cdot 10^{-5}$	0,590	0,054	0,644	0,660	0,655
$4{,}03 \cdot 10^{-5}$	0,644	0,064	0,708	0,715	0,721
$1{,}45 \cdot 10^{-4}$	0,776	0,091	0,867	0,865	0,883
$4{,}35 \cdot 10^{-4}$	0,893	0,129	1,02	1,00	1,03
$1{,}15 \cdot 10^{-3}$	1,00	0,17	1,17	1,17	1,17
$2{,}29 \cdot 10^{-3}$	1,10	0,21	1,31	1,27	1,27
$6{,}08 \cdot 10^{-3}$	1,18	0,29	1,47	1,47	1,41
$1{,}17 \cdot 10^{-2}$	1,23	0,35	1,58	1,57	1,47
$2{,}22 \cdot 10^{-2}$	1,28	0,43	1,71	1,75	1,53
$4{,}85 \cdot 10^{-2}$	1,33	0,55	1,88	1,89	
$8{,}70 \cdot 10^{-2}$	1,37	0,65	2,02	2,14	
0,124	1,38	0,72	2,10	2,20	
0,150	1,39	0,77	2,16	2,32	
0,171	1,39	0,80	2,19	2,36	
0,226	1,41	0,98	2,39	2,52	

В последней графе таблицы приведены величины адсорбции, вычисленные по уравнению (1) при эффективных значениях констант $W_0 = 0{,}154$ *см³/г* и $B = 0{,}531 \cdot 10^{-6}$, взятых из табл. 1.

По данным табл. 5 уравнение изотермы адсорбции (15) достаточно удовлетворительно выражает экспериментальные данные в интервале равновесных относительных давлений $p/p_s = 1 \cdot 10^{-6}$—0,1. Уравнение (1)

при эффективных константах имеет верхнюю границу применимости около $p/p_s = 1 \cdot 10^{-2}$. Из табл. 5 можно получить наглядное представление об относительной роли составляющих адсорбции на поверхностях микро- и переходных пор активного угля при различных равновесных давлениях.

По разностям опытных a и вычисленных a_1 величин адсорбции для средних относительных давлений, отвечающих точкам начала гистерезиса и составляющим $(p/p_s)_0 = 0,175$ для бензола и $(p/p_s)_0 = 0,45$ для азота, можно непосредственно определить величины адсорбции для единицы поверхности переходных пор:

$$\alpha = \frac{a - a_1}{\bar{s}_{п}}, \qquad (18)$$

где $\bar{s}_{п}$ — среднее значение удельной поверхности переходных пор (поверхности адсорбционной пленки) для бензола и азота (табл. 1 и 2). Найденные таким путем величины α составляли для бензола $\alpha = (5,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ *мМ/м*^{2} и для азота $\alpha = (2,02 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$ *мМ/м*^{2}. Практическое постоянство этих величин для всех исследованных углей указывает на их физическую реальность. Для указанных величин относительных давлений по экспериментальным изотермам адсорбции паров на саже мы имели для бензола $\alpha = 4,17 \cdot 10^{-3}$ *мМ/м*^{2} и для азота $\alpha = 1,49 \cdot 10^{-2}$, *мМ/м*^{2} т. е. значения на 25—35% меньше. Во всяком случае преимуществом вычисленных величин является их соответствие с принятым методом определения удельных поверхностей переходных пор активных углей и эмпирический учет особенностей заполнения пор азотом и бензолом для точек начала гистерезиса. Мы еще возвратимся к анализу этих величин.

4. По теории исправленные предельные объемы адсорбционного пространства W_0 (табл. 4) должны выражать объем микропор активных углей. Естественно, что их надо сравнивать с исправленными на адсорбцию в переходных порах объемами микропор активных углей $v^{и}_{ми}$:

$$v^{и}_{ми} = (a_0 - \alpha\bar{s}_{п})\, v, \qquad (19)$$

где a_0 — величина адсорбции для точки начала гистерезиса и v — объем миллимоля адсорбируемого вещества в виде жидкости. В табл. 6 сопоставляются величины W_0 и $v^{и}_{ми}$. Для вычислений по формуле (19) приняты непосредственно оцененные величины адсорбции для единицы поверхности переходных пор $\alpha = 5,3 \cdot 10^{-3}$ *мМ/м*^{2} для бензола и $2,02 \cdot 10^{-2}$ *мМ/м*^{2} для азота.

Таблица 6

Сравнение исправленных на адсорбцию в переходных порах предельных объемов адсорбционного пространства и объемов микропор активных углей

АУ	Бензол		Азот	
	W_0 в *см*^{3}/*г*	$v^{и}_{ми}$ в *см*^{3}/*г*	W_0 в *см*^{3}/*г*	$v^{и}_{ми}$ в *см*^{3}/*г*
10	0,150	0,149	0,170	0,171
11	0,175	0,175	0,188	0,193
12	0,180	0,182	0,198	0,202
13	0,142	0,143	0,175	0,173
14	0,128	0,125	0,141	0,132

Данные табл. 6 указывают на практическое совпадение исправленных значений предельных объемов адсорбционного пространства и объемов микропор для каждого парообразного вещества.

5. В первой части работы [1] были установлены основные причины различия сорбционных объемов азота и бензола для точек начала гистерезиса, т. е. неисправленных объемов микропор $v_{\text{мп}}$. Первой причиной являлся эффект ультрпористости, выражающийся в недоступности части объема наиболее мелких микропор для более крупных молекул бензола. Поправка на ультрапористость в нашем случае выражается разностью исправленных величин предельных адсорбционных объемов азота и бензола:

$$\Delta_1 = W_0^{\text{А}} - W_0^{\text{Б}} \ \text{см}^3/\text{г}. \tag{20}$$

Величины этих поправок приведены в последней графе табл. 4.

Вторая причина связана с экспериментально установленным фактом, подтвержденным также результатами настоящего исследования, заключающимся в том, что точкам начала гистерезиса изотерм сорбции паров азота $(p/p_s)_0 = 0{,}45$ и бензола $(p/p_s)_0 = 0{,}175$ отвечает образование менисков жидкости с одинаковыми кельвиновскими радиусами $r_{\text{к}} = 12{,}1 \cdot 10^{-8}$ *см*. Так как найденные по изотермам адсорбции паров на саже толщины адсорбционных слоев азота $l_{\text{А}} = 5{,}18 \cdot 10^{-8}$ *см* и бензола $l_{\text{Б}} = 3{,}70 \cdot 10^{-8}$ *см* не одинаковы, то радиусы заполненных пор эквивалентного модельного сорбента для точек начала гистерезиса больше для азота, нежели для бензола. Соответствующая поправка для условия равного заполнения объема пор сорбента, как это было показано [1], выражается:

$$\Delta_2 = (a_{0,21} - a_0)\, v \ \text{см}^3/\text{г}, \tag{21}$$

где $a_{0,21}$ — величина сорбции паров бензола по десорбционной ветви изотермы для равновесного относительного давления $p/p_s = 0{,}21$ и a_0 — величина сорбции для точки начала гистерезиса, т. е. для $p/p_s = 0{,}175$.

И, наконец, третьей причиной являются неодинаковые объемы адсорбционных слоев на поверхности переходных пор. Соответствующая поправка выразится:

$$\Delta_3 = (l_{\text{А}} - l_{\text{Б}})\, \bar{s}_{\text{п}} = 1{,}5 \cdot 10^{-8} \bar{s}_{\text{п}} \ \text{см}^3/\text{г}. \tag{22}$$

Таблица 7

Сопоставление разностей поправок Δ_3 и поправки Δ_2

АУ	$a_{0,21}$ в *мМ/г*	a_0 в *мМ/г*	Δ_2 в *см³/г*	$\Delta\Delta_3$ в *см³/г*
10	2,23	2,16	0,006	0,007
11	2,64	2,56	0,007	0,009
12	2,90	2,82	0,007	0,012
13	2,15	2,06	0,008	0,008
14	2,50	2,34	0,014	0,015

Согласно изложенным соображениям, исправленные на адсорбцию в переходных порах объемы микропор углей, найденные из опытов с азотом и бензолом, должны различаться за счет первой и второй причин, так как третья поправка формально уже учтена. В действительности, в пределах ошибок опыта разности $\Delta v_{\text{ми}}^{\text{и}}$ совпадают с ΔW_0, выражающими первую поправку. Очевидно, что вторая поправка вошла в эмпирически определенные величины адсорбции для единицы поверхности переходных пор. Если эти соображения справедливы, то разности поправок Δ_3, соответствующие эмпирически найденным величинам адсорбции азота и бензола для единицы поверхности переходных пор и величинам адсорбции, определенным из изотерм адсорбции этих паров для сажи, должны быть равны второй поправке Δ_2. На основании приведенных величин адсорбции разность поправок Δ_3 выразится так:

$$\Delta\Delta_3 = 2{,}31 \cdot 10^{-4} \bar{s}_{\text{п}} - 1{,}48 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{s}_{\text{п}} = 0{,}83 \cdot 10^{-4} \bar{s}_{\text{п}} \tag{23}$$

Сопоставление сравниваемых разностей приведено в табл. 7.

По данным табл. 7 разности поправок Δ_3 в пределах ошибок опыта совпадают с величинами поправок Δ_2. Таким образом, эмпирически най-

денные величины адсорбции паров бензола и азота для единицы поверхности переходных пор по смыслу самого определения уже содержат поправку на особенность заполнения объема пор для точек начала гистерезиса; их целесообразно применять для вычисления исправленных объемов микропор.

В настоящем сообщении мы не останавливаемся на обсуждении причин различия предельных сорбционных объемов и вычисляемых по ним объемов переходных пор по опытам с различными парами. Эти вопросы, тесно связанные с анализом процесса капиллярной конденсации паров в переходных порах активных углей, будут изложены в одном из сообщений другой серии.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Т. Г. Плаченову и С. Г. Чепурному за содействие в получении образцов активных углей, а также О. М. Джигит и Е. В. Храповой за предоставленные табличные данные по измерениям изотерм адсорбции паров на сажах.

ВЫВОДЫ

1. Детально изучены адсорбционные свойства ряда образцов активных углей с развитой переходной пористостью по парам бензола при 20° и парам азота при —195°.

2. Потенциальная теория адсорбции позволяет описать адсорбционное равновесие в широком интервале давлений при рассмотрении избранных для исследования активных углей как адсорбентов смешанного структурного типа.

3. Развиты методы вычисления структурных характеристик микропор активных углей.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, и Е. Г. Жуковская. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук 1958, № 5, 535.
2. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии 21, 1351 (1947).
3. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии 23, 1129 (1949).
4. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами, Изд. АН СССР, М., 1956.
5. К. М. Николаев и М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук 1958, № 10, 1165.
6. М. М. Дубинин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук 1957, № 3, 392.
7. М. М. Дубинин, Докл. АН СССР, 84, 93 (1952).
8. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, А. И. Сарахов, и В. В. Серпинский, Ж. физ. химии, 31, 712, (1957).
9. C. S. Liang, J. Phys. Chem. 57, 910 (1953).
10. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, Ж. физ. химии 30, 1840 (1956).
11. О. М. Джигит, Диссертация, МГУ, 1957; Докл. АН СССР, 86, 95 (1952).
12. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, Докл. АН СССР 92, 361 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 10

А. А. ТОЛСТОПЯТОВА, А. А. БАЛАНДИН и К. А. ДУЛИЦКАЯ

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ОКИСИ ХРОМА ВОДОРОДОМ И КИСЛОРОДОМ НА ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ И ДЕГИДРАТАЦИИ

Нами проводятся работы по определению энергий связи реагирующих атомов в молекуле с атомами катализатора кинетическим методом [1—3]. Такие данные можно использовать для разработки теории подбора катализаторов. В настоящей работе исследуется влияние способа обработки катализатора водородом и кислородом до опытов и между опытами на скорость реакции, энергию активации и энергию связи. Были исследованы реакции дегидрогенизации циклогексана и дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта.

Ранее [4] нами было показано, что способ приготовления окиси хрома и природа носителя сильно изменяют энергию связи с катализатором. В работе Альтмана и Фроста [5] описано влияние температуры и прокаливания в воздухе и в водороде, а также влияние других факторов на каталитическую активность окиси хрома, которая проверялась на реакциях дегидрогенизации циклогексана.

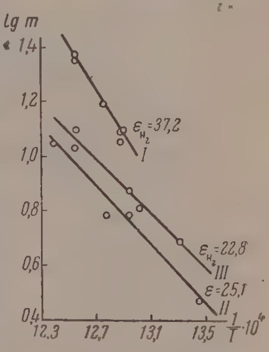
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализатора 20%-ный раствор $Cr(NO_3)_3$ осаждался при 23° 20%-ным раствором аммиака в избытке, осадок отмывался декантацией до отрицательной реакции на NO'_3 (реакция с дифениламином), отфильтровывался и сушился в сушильном шкафу при 110—120°, затем нагревался в трубке при 480° в токе водорода или воздуха до прекращения выделения паров воды. Исходными веществами служили: циклогексан, т. кип. 84°; d_4^{20} 0,7792; n_D^{20} 1,4266; изопропиловый спирт 99%-ный, т. кип. 82°; d_4^{20} 0,7922; n_D^{20} 1,3778.

Аппаратура и методика проведения опытов оставались такими же, как в работе [4]. Опыты проводились по принятому в нашей лаборатории проточному методу. Реактор — кварцевая трубка диаметром 18 *мм* помещалась в электропечь длиной 90 *см*, типа Гереуса. Температура измерялась хромельалюмелевой термопарой, соединенной с потенциометром, с точностью до 0,5°. Карман термопары помещался в середине слоя катализатора. Исходное вещество подавалось из медицинского стеклянного шприца, скорость подачи жидкости регулировалась электромотором Уоррена и составляла для всех веществ 0,20 *мл/мин*. Газ собирался в эвдиометре с постоянным нижним уровнем [6] и анализировался в приборе ВТИ. Во время опытов объем выделившегося газа измерялся с точностью до 0,5 *мл*. Газовые объемы приводились к НТД. Газ для анализа собирался через 10—12 мин. после установления стационарного состояния реакции. Продолжительность опытов 30—40 мин.

Полученная окись хрома была разделена на 3 порции; для каждой порции окиси хрома определялась энергия активации реакций дегидрогенизации циклогексана и дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта. Первая порция катализатора (объем 11,4 *мл*, вес 6,4 *г*)

обрабатывалась до опыта и после каждого опыта около часа только водородом при температуре опыта (катализатор 1). Вторая порция окиси хрома (объем 11,4 *мл*, вес 6,6 *г*, для дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта и объем 4,6 *мл*, вес 2,7 *г* — для дегидрогенизации циклогексана) обрабатывалась до опытов и после каждого опыта также около часа воздухом при температуре опыта (катализатор II). Третья порция окиси хрома (объем 11,4 *мл*, вес 6,5 *г*) перед опытами обрабатывалась водородом, а после каждого опыта около часа — воздухом, тоже при температуре опыта (катализатор III). Перед опытами с циклогексаном воздух вытеснялся азотом.



Фиг. 1. Дегидрогенизация циклогексана, катализатор I, II и III

Дегидрогенизация циклогексана. Дегидрогенизация циклогексана на всех трех порциях окиси хрома различной обработки протекала в температурном интервале 478—533°. При работе со второй и третьей порциями катализатора газообразные продукты содержали водород 99—99,7%, причем предельных углеводородов было всего до 1%, а с первой порцией катализатора, которая обрабатывалась только водородом, количество предельных углеводородов в газе доходило до 2%.

Энергии активации, рассчитанные по уравнению Аррениуса из зависимости от $\lg m_{H_2}$ от $\frac{1}{T}$ (m_{H_2} — число миллилитров водорода НТД, выделившихся в 1 мин.), получаются равными на первой порции $\varepsilon_{H_2} = 37,2$, на второй $\varepsilon_{H_2} = 25,1$ и на третьей порции $\varepsilon_{H_2} = 22,8$ *ккал/моль*. Результаты опытов приведены в табл. 1—3 и на фиг. 1. В табл. 1—3 даны m'_{H_2} в *мл/мин. мл.* кат. (миллилитров водорода в минуту на миллилитр катализатора) и m'_{H_2}, вычисленное по соответствующему ε; в таблицах даны также обратные величины параметра рассеяния $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$ и величины

Таблица 1

Дегидрогенизация циклогексана

Катализатор 1 (обработанный H_2); объем катализатора 11,4 *мл*; вес 6,4 *г*; скорость подачи 0,20 *мл/мин*; A_1=124,68 *мл/мин*; A_1=10,94 *мл/мин·мл·кат*; ε_{H_2}=37,2 *ккал/моль*

Номер опыта	Температура в °C	m'_{H_2} в *мл/мин*×*мл*·кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	m'_{H_2}, вычисленное по ε=37,2, в *мл/мин*×*мл.*·кат.
1	504	1,02	11,45	3,25	1,195
4	504	1,10	11,59	3,21	1,19
6	504	1,10	11,59	3,21	1,19
2	512	1,37	11,58	3,22	1,53
5	523	2,05	11,61	3,21	2,12
3	524	2,02	11,59	3,21	2,17

Среднее: $\lg k_0 = 11,57$; $k_0 = 3,72\cdot 10^{11}$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3} = 3,22$.

k_0, найденные по формуле $\lg k_0 = \lg m'_{H_2} + \frac{\varepsilon}{4,57\ T}$. По данным таблиц, различная обработка катализатора изменяет энергию активации реакции дегидрогенизации циклогексана на 14,4 *ккал/моль*. На первой порции

катализатора, обработанной только водородом, энергия активации этой реакции составляет 37,2 *ккал/моль*; на второй порции окиси хрома, обработанной воздухом, энергия активации меньше на 12,1 *ккал/моль* и на третьей порции, где катализатор обрабатывался водородом до опытов, а между опытами регенерировался воздухом, энергия активации реакции дегидрогенизации циклогексана равна 22,8, т. е. ниже, чем на второй порции на 2,3 *ккал/моль*.

Таблица 2

Дегидрогенизация циклогексана

Катализатор II (обработанный воздухом): объем 4,6 *мл*; вес 2,7 *г*; скорость подачи 0,16 *мл/мин*; $\varepsilon_{H_2} = 25{,}1$ *ккал/моль*

Номер опыта	Температура в °C	m'_{H_2} в *мл/мин*× ×*мл.*·кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	m''_{H_2}, вычисленнное по ε=25,1, в *мл/мин*× ×*мл.*·кат.
13	485	1,80	7,60	3,36	1,48
14	499	2,16	7,45	3,38	2,00
15	511	2,50	7,40	3,40	2,56
16	533	3,11	7,31	3,44	3,97

Среднее: $\lg k_0 = 7{,}415$; $k_0 = 2{,}6 \cdot 10^6$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 3{,}40$

Таблица 3

Дегидрогенизация циклогексана

Катализатор III (обработанный H_2; регенерация воздухом); объем катализатора 11,4 *мл*; вес 6,5 *г*; скорость подачи 0 ,20 *мл/мин*; $A_1 = 124{,}68$ *мл/мин*; $A_1 = 10{,}94$ *мл/мин·мл*·кат.; $\varepsilon_{H_2} = 22{,}8$ *ккал/моль*

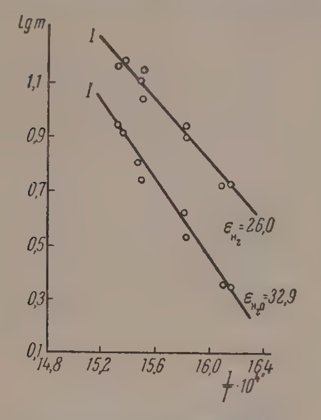
Номер опыта	Температура в °C	m'_{H_2} в *мл/мин·мл*× ×кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	m'_{H_2}, вычисленное по ε=22,8, в *мл/мин*× ×*мл*·кат.
1	478	0,43	6,29	3,63	0,43
3	495	0,57	6,27	3,65	0,60
2	500	0,67	6,30	3,63	0,66
4	523	1,12	6,33	5,61	1,02
5	523	0,94	6,25	3,65	1,02

Среднее: $\lg k_0 = 6{,}29$; $k_0 = 1{,}94 \cdot 10^6$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3} = 3{,}63$

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта. На всех трех порциях окиси хрома протекали реакции дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта в интервале температур 345—400°. Состав газа: водорода — до 70%, непредельных до 30% и предельных не более 2%. Экспериментальные данные приведены в табл. 4—6 и на фиг. 2—4. Энергии активации реакций дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта, вычисленные по водороду и непредельным углеводородам, так же как и энергии активации циклогексана, изменяются в зависимости от обработки окиси хрома в таком же порядке. На первой порции энергия активации реакции дегидрогенизации изопропилового спирта $\varepsilon_{H_2} = 26{,}0$, энергия активации реакции дегидратации $\varepsilon_{H_2O} = 32{,}9$, на второй порции $\varepsilon_{H_2} = 12{,}1$ и $\varepsilon_{H_2O} = 22{,}6$, на третьей порции $\varepsilon_{H_2} = 9{,}8$ и $\varepsilon_{H_2O} = 19{,}6$ *ккал/моль*, т. е. вновь наблюдается изменение энергии активации

в зависимости от обработки и различается для катализаторов I и III на 16,2 *ккал/моль* для реакции дегидрогенизации и на 13,3 *ккал/моль* для реакции дегидратации.

Окись хрома была приготовлена и другим способом. Метод приготовления аналогичен вышеуказанному, только осадителем был 20%-ный



Фиг. 2. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта, катализатор I

Фиг. 3. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта, катализатор II

раствор соды в избытке. Такая окись хрома была разделена на две порции. Первая порция обрабатывалась только водородом до опытов и между опытами, а вторая только воздухом. На этих порциях окиси хрома были определены энергии активации дегидрогенизации циклогексана и дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта. На первой порции для C_6H_{12} $\varepsilon_{H_2} = 38{,}4$, для i-C_3H_7OH $\varepsilon_{H_2} = 23{,}2$, $\varepsilon_{H_2O} = 32{,}4$ *ккал/моль*. На второй порции Cr_2O_3 для C_6H_{12} $\varepsilon_{H_2} = 25{,}1$, для i-C_3H_7OH $\varepsilon_{H_2} = 14{,}6$; $\varepsilon_{H_2O} = 25{,}1$. Все величины энергий активации

Таблица 4

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта

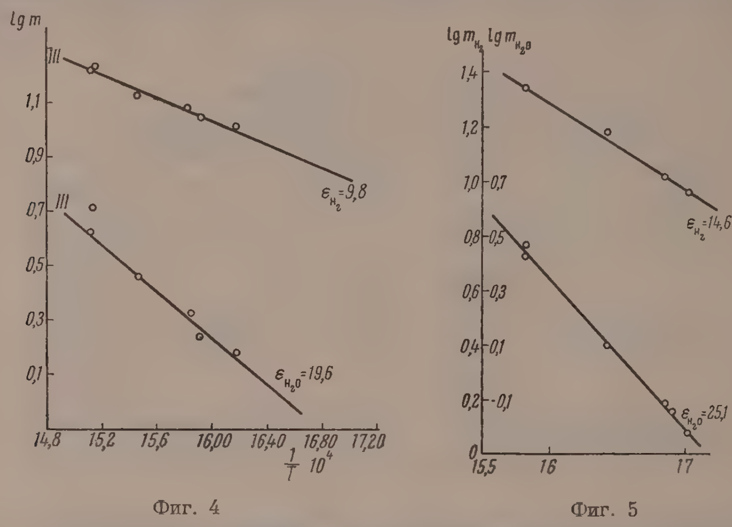
Катализатор I (обработанный H_2); объем катализатора 11,4 *мл*; вес 6,4 *г*; скорость подачи 0,20 *мл/мин*; $A_1 = 59{,}12$ *мл/мин*; $A_1 = 5{,}18$ *мл/мин·мл*·кат.; $\varepsilon_{H_2} = 26{,}0$ *ккал/моль*; $\varepsilon_{H_2O} = 32{,}9$ *ккал/моль*

Номер опыта	Температура в °C	v в *мл/мин*	$m'H_2$, в *мл/мин·мл* × кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	$m'H_2$, вычисленое по $\varepsilon=26{,}0$	$m'H_2O$ в *мл/мин·мл* × кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	$m'H_2O$, вычисленное по $\varepsilon=32{,}9$, в *мл/мин·мл* × кат.
3	348	7,4	0,45	8,83	2,95	0,47	0,20	10,90	3,02	0,19
7	347	7,6	0,46	8,86	2,94	0,46	0,20	10,91	3,02	0,19
1	359	11,5	0,70	88,8	2,94	0,69	0,29	10,87	3,03	0,31
6	360	13,0	0,76	8,89	2,93	0,71	0,37	10,93	3,01	0,33
9	373	16,5	0,96	8,80	2,95	1,08	0,48	10,82	3,04	0,56
5	373	21,8	1,24	8,92	2,92	1,08	0,65	10,95	3,00	0,56
2	374	19,5	1,14	8,87	2,94	1,11	0,56	10,87	3,03	0,57
4	379	23,7	1,33	8,87	2,94	1,29	0,73	10,90	3,02	0,71
8	380	22,1	1,25	8,83	2,95	1,33	0,67	10,86	3,03	0,72

Среднее: $\lg k_0 = 8{,}86$; $k_0 = 7{,}17\cdot 10^8$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3} = 2{,}93$

Среднее: $\lg k_0 = 10{,}89$; $k_0 = 7{,}75\cdot 10^{10}$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3} = 3{,}02$

близки к величинам, полученным на окиси хрома, осажденной аммиаком, и наблюдается такая же закономерность в их изменении при различной обработке окиси хрома, т. е. на окиси хрома, обработанной воздухом, энергии активации меньше. На фиг. 5 приведены в качестве примера энергии активации дегидрогенизации и дегидратации для изопро-



Фиг. 4 Фиг. 5

Фиг. 4. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта, катализатор III

Фиг. 5. Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта, катализатор — окись хрома, осадитель — сода

пилового спирта на порции катализатора, обработанной воздухом ($\varepsilon_{H_2} = 14,6$ и $\varepsilon_{H_2O} = 25,1$).

Определение энергий связи C, H и O с Cr_2O_3. На основе экспериментальных энергий активации ε были вычислены энергии связи водорода, углерода и кислорода (Q_{HK}, Q_{CK} и Q_{OK}) с катализатором по кипе-

Таблица 5

Дегирогенизация и дегидратация изопропилового спирта

Катализатор II (обработанный воздухом); объем катализатора 11,4 *мл*; вес 6,6 *г*; скорость подачи 0,20 *мл/мин*; $A_1 = 59,12$ *мл/мин*; $A_1 = 5,18$ *мл/мин·мл*·кат.; $\varepsilon_{H_2} = 12,1$ *ккал/моль*; $\varepsilon_{H_2O} = 22,6$ *ккал/моль*

Номер опыта	Температура в °С	v в *мл/мин*	m'_{H_2} в *мл/мин·мл*×кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	m'_{H_2}, вычисленное по $\varepsilon = 12,1$	m'_{H_2O} в *мл/мин·мл*×кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	m'_{H_2O}, вычисленное по $\varepsilon = 22,6$, в *мл/мин·мл*×кат.
3	344	6,3	0,40	3,90	3,11	0,40	0,14	7,18	3,15	0,15
5	350	7,0	0,42	3,89	3,12	0,44	0,18	7,17	3,15	0,18
4	360	9,2	0,54	3,93	3,09	0,52	0,25	7,22	3,13	0,25
6	379	13,4	0,68	3,90	3,11	0,68	0,48	7,28	3,11	0,45
1	399	18,6	0,88	3,89	3,12	0,90	0,74	7,23	3,13	0,70
2	399	18,5	0,91	3,91	3,10	0,90	0,71	7,22	3,13	0,70
7	400	18,1	0,94	3,91	3,10	0,92	0,64	7,16	3,16	0,71

Среднее: $\lg k_0 = 3,90$; $k_0 = 8,0\cdot 10^3$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3} = 3,10$

Среднее: $\lg k_0 = 7,21$; $k_0 = 1,6\cdot 10^7$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3} = 3,10$

Таблица 6

Дегидрогенизация и дегидратация изопропилового спирта

Катализатор III (обработан H_2, регенерация воздухом); объем катализатора 11,4 *мл*; вес 6,5 *г*; скорость подачи 0,20 *мл/мин*; $A_1 = 59{,}12$ *мл/мин*; $A_1 = 5{,}18$ *мл/мин·мл*·кат.; $\varepsilon_{H_2} = 9{,}8$ *ккал/моль*; $\varepsilon_{H_2O} = 19{,}6$ *ккал/моль*

Номер опыта	Температура в °С	v в *мл/мин*	$m'H_2$ в *мл/мин·мл* кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	$m'H_2$, вычисленное по $\varepsilon = 9{,}8$	$m'H_2O$ в *мл/мин·мл* кат.	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	$m'H_2O$, вычисленное по $\varepsilon = 19{,}6$, в *мл/мин·мл* кат.
5	345	12,0	0,90	3,44	2,86	0,88	0,13	6,08	3,23	0,13
1	355	14,0	1,02	3,43	2,86	1,00	0,19	6,02	3,26	0,17
2	355	12,9	0,97	3,41	2,88	1,00	0,15	6,02	3,26	0,17
6	358	14,1	1,04	3,42	2,87	1,03	0,19	6,08	3,23	0,18
7	374	16,5	1,17	3,39	2,90	1,25	0,25	6,04	3,25	0,27
4	387	22,5	1,50	3,43	2,86	1,46	0,45	6,16	3,18	0,36
3	388	21,4	1,48	3,42	2,87	1,48	0,37	6,07	3,23	0,37

Среднее: $\lg k_0 = 3{,}42$; $k_0 = 2{,}64\cdot 10^3$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3} = 2{,}87$

Среднее: $\lg k_0 = 6{,}07$; $k_0 = 1{,}17\cdot 10^6$; $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3} = 3{,}23$

тическому методу [1—4], зная, что $\varepsilon = -3/4\ E$, где E — энергетический барьер реакции. Такой расчет можно произвести по формулам:

$$Q_{НК} = \frac{1}{3}(-\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) + 62;$$

$$Q_{СК} = \frac{1}{3}(-\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3) + 28{,}5;$$

$$Q_{ОК} = \frac{1}{3}(3\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3) + 48{,}6,$$

где ε_1 — энергия активации реакции дегидрогенизации циклогексана; ε_2 — энергия активации реакции дегидрогенизации изопропилового спирта и ε_3 — энергия активации реакции дегидратации изопропилового спирта.

Зная энергии связи, можно, далее, рассчитать адсорбционные потенциалы q_1, q_2 и q_3 по формулам:

$$q_1 = 2Q_{СК} + 2Q_{НК};\quad q_2 = Q_{СК} + Q_{ОК} + 2Q_{НК}$$

и

$$q_3 = Q_{НК} + Q_{ОК} + 2Q_{СК},$$

где q — сумма всех энергий связей с катализатором, участвующих в данной реакции. Нанося величины адсорбционных потенциалов на вулканообразные кривые, можно судить об эффективности данного катализатора для той или другой реакции.

Вулканообразные кривые (фиг. 6) строятся по величинам $s/2$ и $u/2$, где u — тепловой эффект реакции, а s — сумма энергий реагирующих связей. Например для реакции дегидратации изопропилового спирта

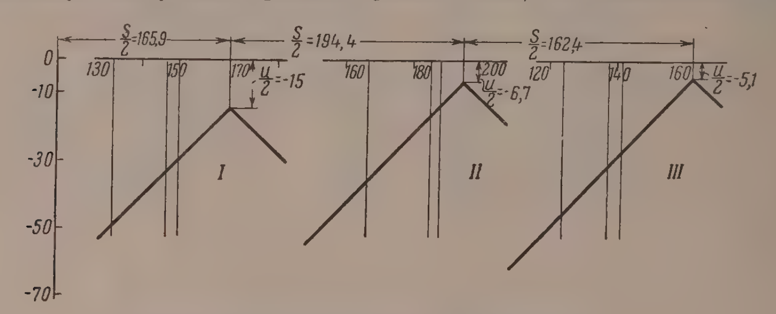
$$u_3 = -Q_{CH} - Q_{CO} + Q_{OH} + Q_{C=C}$$

$$s = Q_{CH} + Q_{CO} + Q_{OH} + Q_{C=C},$$

где $Q_{C=C}$ — энергия второй связи.

Аналогично можно найти s и u для других реакций. При расчете энергий связи с катализатором, а также при расчете величин u и s значения энергии связи между атомами в молекулах, принимающих участие в реакции, были взяты из таблиц Коттрелла [7]: $Q_{CH} = 90{,}5$; $Q_{OH} = 110{,}6$, $Q_{CO} = 77{,}1$ *ккал/моль*; $Q_{H-H} = 104{,}2$; $Q_{C=O} = 83{,}4$ (вторая связь) и

$Q_{C=C} = 46,9$ *ккал/моль* (вторая связь). В табл. 7 даны полученные значения величины энергий активации, энергий связи с катализатором и адсорбционных потенциалов для всех трех порций окиси хрома различной обработки. Из табл. 7 видно, что на третьем образце катализатора, где энергии активации меньше, энергия связи с катализатором больше по сравнению с энергиями связи на первом образце; для Q_{HK} на 6,7, для Q_{CK} на 2,9 и для Q_{OK} на 5,3 *ккал/моль*. Так же возрастают и адсорбционные потенциалы при переходе от первого образца ко второму и третьему. На вулканообразных кривых видно, что ближе всего к вершине вулканообразной кривой подходит одна из секущих адсорбционного потенциала для реакции дегидрогенизации изопропилового спирта, а именно третья порция окиси хрома, обработанная водородом и регенерированная воздухом, является более эффективной, по сравнению с первой и второй для всех изучаемых в данной работе реакций и особенно для реакции дегидрогенизации изопропилового спирта.



Фиг. 6. Вулканообразные кривые:

I — дегидрогенизация циклогексана; *II* — дегидрогенизация спиртов; *III* — дегидратация спиртов

Альтман и Фрост [5] наблюдали инактивацию окиси хрома при обработке воздухом и возвращение активности после обработки водородом, что они объяснили образованием высшего окисла типа CrO_2 и его восстановлением. В настоящей работе в зависимости от способа предварительной обработки активность окиси хрома меняется сложнее, зато изменение кинетики вскрывает закономерности в изменении ε и энергий связи, которые неизменно уменьшаются в ряду катализаторов I—II—III.

Таблица 7

Энергии активации ε, энергии связи реагирующих молекул с катализатором Q_{AK} и адсорбционные потенциалы *q* в *ккал/моль* с окисью хрома

Катализатор I, обработанный H_2; катализатор II, обработанный воздухом, катализатор III, обработанный H_2; регенерация воздухом

Катализаторы	Дегидрогенизация C_6H_{12} ε_1	Дегидрогенизация i-C_3H_7OH ε_2	Дегидратация i-C_3H_7OH ε_3	Q_{HK}	Q_{CK}	Q_{OK}	q_1	q_2	q_3
I	37,2	26	32,9	54,2	11,5	46,5	131,4	166,4	123,7
II	25,1	12,1	22,6	60,6	13,0	50,5	147,2	184,7	137,1
III	22,8	9,8	19,8	60,9	14,4	51,8	150,6	188,0	141,5

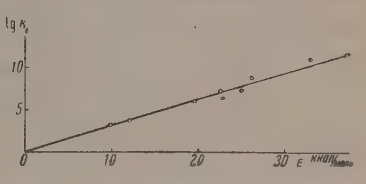
Для объяснения изменения активности, кроме энергий активации, следует рассмотреть также число активных центров. Сравнительное постоянство отношения $a = \frac{\varepsilon}{\lg k_0}$ (табл. 1—6) свидетельствует о на-

личии экспоненциальной функции распределения активных центров по ε:

$$k'_0 = \varkappa e^{\varepsilon/a_0}, \qquad (1)$$

причем в данных условиях $\varkappa = 1$, a_0 — есть истинное a, а k'_0 — относится к активной части общей поверхности данного катализатора. О применимости уравнения (1) говорит также фиг. 7, где функция $\lg k_0$ от ε приближенно передается прямой.

В принципе, зная энергии связей, можно вычислить ε, и отсюда по уравнению Аррениуса и по уравнению (1), если известен параметр рассеяния $1/a$, вычислить заранее активность катализатора. Однако в отличие от обычных случаев при переменном окислении и восстановлении окиси хрома, очевидно изменяется и общая поверхность. Поэтому величина активной поверхности задается не только функцией распределения, но еще дополнительным множителем S, на который нужно умножить k_0'. Величина S указывает, во сколько раз действительное число активных центров больше рассчитанных из экспоненциального распределения. Согласно формуле (1), $k'_0\, S$ равно



Фиг. 7. Зависимость $\lg k_0$ от ε

$$k''_0 S = S\varkappa e^{\varepsilon/a_0}. \qquad (2)$$

Если же a рассчитывать из опыта по формуле $a = \frac{\varepsilon}{\lg k_0}$, [применяя вместо $k'_0\, k_0 = k'_0\overline{S}$ то, очевидно изменится и a и будет равно не a_0, а другой величине a_1. Поэтому вместо формулы (2) будем иметь:

$$k'_0 S = \varkappa e^{\varepsilon/a_1}. \qquad (3)$$

Разделив уравнение (3) на уравнение (2) и логарифмируя, находим:

$$2{,}3 \lg S = \varepsilon\left(\frac{1}{a_1} - \frac{1}{a_0}\right). \qquad (4)$$

В табл. 8 представлены данные, необходимые для вычисления S, и результаты такого расчета по формуле (4). В качестве $1/a_0$ взято наименьшее из опытных значений $1/a$ при $a_0 = 3{,}63$. Из табл. 8 видно, что при последовательном окислении и восстановлении ε падает, и общее число активных центров тоже закономерно уменьшается, притом быстрее, чем

Таблица 8

Активность m, энергии активации ε, обратная величина параметра рассеяния a и коэффициент дополнительной площади s для окиси хрома разной обработки,
где m — интерполировано, при циклогексане для 512°, при изопропиловом спирте для 350°

Реакция	Катализатор	m' в *мл/мин. мл.* кат	ε в *ккал/моль*	$\lg k_0$	a в *ккал/моль*	S
Дегидрогенизация циклогексана	I	1,37	37,2	11,57	3,22	3,7
	II	2,50	25,1	7,42	3,40	1,6
	III	0,90	22,8	6,29	3,63	1,0
Дегидрогенизация изопропилового спирта	I	0,45	26,0	8,86	2,93	5,5
	II	0,42	12,1	3,90	3,10	1,8
	III	0,95	9,8	3,42	2,87	2,2
Дегидратация изопропилового спирта	I	0,20	32,9	10,89	3,02	6,2
	II	0,18	22,6	7,21	3,10	2,9
	III	0,15	19,6	6,07	3,23	1,9

это соответствует экспоненциальному закону распределения, хотя отступление и не очень велико (в пределах нескольких единиц). Полученные впервые, эти результаты важны для нашего понимания распределения активных центров. Кажущаяся беспорядочность данных по активности (третья графа табл. 8) при кинетическом анализе, проведенном в настоящей работе, оказывается результатом наложения ряда совершенно определенных закономерностей.

ВЫВОДЫ

Определены энергии активации реакции дегидрогенизации циклогексана и дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта на окиси хрома, подвергнутой различным предварительным обработкам — водородом, воздухом, отдельно и в их сочетании. Из этих данных найдены энергии связи водорода, углерода и кислорода с поверхностью окиси хрома. Получены сведения о сравнительной величине каталитически активных поверхностей катализаторов.

Московский авиационный институт
им. С. Орджоникидзе
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16 I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Ж. общ. химии 16, 793 (1946).
2. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии 30, 1367 (1956)
3. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии 30, 1636 (1956).
4. А. А. Толстопятова, К. А. Дулицкая и А. А. Баландин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, № 10, 1256.
5. Л. С. Альтман и А. В. Фрост, Химия твердого топлива 8, 490 (1937).
6. А. А. Баландин, Z. phys. Chem. (B), 19, 451 (1932).
7. Т. Коттрелл, Прочность химической связи, ИЛ, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 10

Р. И. МОШКИНА, Н. Л. ГАЛАНИНА и А. Б. НАЛБАНДЯН

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА ПРИ ПОМОЩИ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

СООБЩЕНИЕ 3. О МЕСТЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

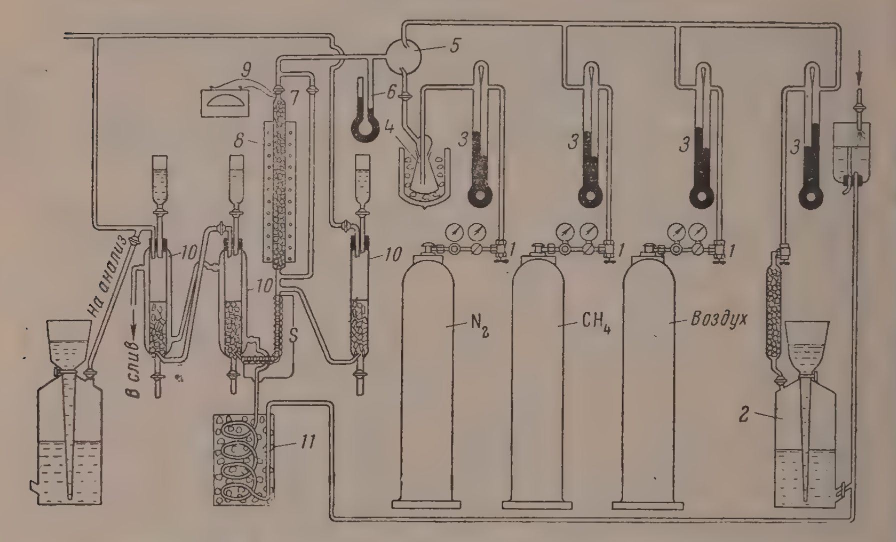
При высокотемпературном окислении метана в продуктах реакции можно обнаружить наряду с формальдегидом, муравьиной кислотой, окислами углерода, парами воды метиловый спирт. Количество образовавшегося спирта зависит от состава смеси и начального давления. Если при давлениях, вплоть до атмосферного, количество спирта не превышает 10—30% [1] от полученного формальдегида, то при давлениях в несколько сот атмосфер количество спирта во много раз превышает количество формальдегида [2]. Для построения механизма окисления углеводородов и, в частности, механизма окисления метана представляется существенным выяснить на какой стадии окисления появляется спирт; является ли формальдегид продуктом дальнейшего окисления спирта, как это предполагал Бон [3], выдвинувший гидроксилационную теорию окисления, или же оба эти промежуточные продукта возникают независимыми параллельными путями.

Анализ накопившегося в литературе экспериментального материала по образованию спирта и формальдегида при окислении метана и по кинетике окисления этих веществ привел исследователей к выводу о том, что гидроксилационная теория Бона не отражает истинную картину окисления и что, по-видимому, формальдегид и спирт образуются параллельно. Кинетические исследования Кармиловой, Ениколопяна, Налбандяна [1], посвященные начальной стадии окисления метана, показали, что спирт и формальдегид с самого начала возникают вместе. Вероятно, что какая-то часть формальдегида образуется за счет дальнейшего окисления спирта и какая-то его часть окисляется прямо в конечные продукты, минуя стадию формальдегида. Каковы эти доли, каково соотношение между скоростями образования спирта и альдегида, эти вопросы не могут быть решены обычными методами кинетики. Лишь кинетический метод применения меченых атомов [4] решает их успешно. В настоящей работе описаны опыты по изучению кинетики образования промежуточных и конечных продуктов окисления метана, в присутствии небольшого количества меченого спирта при атмосферном давлении, которые позволяют решить поставленные выше задачи. Вопрос о месте метилового спирта в механизме окисления метана при высоких давлениях может явиться предметом особого исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метан окислялся кислородом воздуха на струевой установке при температуре 700° в кварцевом реакторе диаметром 14 *мм*, заполненным кварцевым боем. Исходная смесь содержала 33% метана и 67% воздуха. Для инициирования реакции к смеси добавлялось ~0,1% окислов азота. Схема установки дана на фиг. 1. К реагирующей смеси добавлялся мече-

ный радиоуглеродом метиловый спирт в количестве ~0,03%, с удельной активностью $\alpha_{CH_3OH} = 1{,}97 \cdot 10^6$ *имп/мин мМ*. Меченый спирт был синтезирован по методике, описанной Феклисовым [5]. Добавление спирта в систему осуществлялось путем выдувания его паров азотом из широкодонной склянки. Для поддержания постоянной температуры склянка со спиртом погружалась в тающий лед. Предварительно было показано, что в нужном для опытов интервале имеется прямая пропорциональность между количеством вынесенного спирта и пропущенного азота.



Фиг. 1. Схема струевой установки для окисления метана при атмосферном давлении

1 — баллоны со сжатыми газами; 2 — газометр с окисью азота; 3 — реометры; 4 — склянка с метиловым спиртом; 5 — смеситель; 6 — манометр; 7 — реакционный сосуд; 8 — электрическая печь; 9 — передвижная термопара Pt.— Pt; Rh; 10 — скрубберы; 11 — сосуд со льдом для охлаждения проточной воды

Специальные опыты, поставленные с целью установления обмена между спиртом и формальдегидом показали, что обмен отсутствует.

Конденсируемые продукты, содержащиеся в отходящих из реактора газах, поглощались в двух последовательно соединенных скрубберах, заполненных дистиллированной водой и стеклянными шариками. Для улучшения условий поглощения скрубберы снаружи были окружены рубашками, через которые пропускалась заранее охлажденная проточная вода. Неконденсируемые газы собирались для анализа в газометрах. Как показали анализы, в условиях наших опытов, когда время пребывания газа в зоне реакции не превышало 0,4 сек., главными продуктами реакции были формальдегид, метиловый спирт, окись углерода и вода. Были обнаружены следы двуокиси углерода. Муравьиная кислота отсутствовала.

В водном растворе формальдегид определялся гидроксиламиновым методом. Для определения удельной активности он осаждался в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Ввиду того, что в конденсате кроме формальдегида и метилового спирта других продуктов не было, концентрация спирта, как правило, определялась по разности между двуокисью углерода, образующейся после окисления раствора хромовой смесью и концентрацией формальдегида, заранее определенной при помощи титрования. В ряде случаев концентрация метилового спирта определялась методом изотопного разбавления [6]. При этом было получено хорошее согласие.

Удельная активность спирта вычислялась по формуле:

$$\alpha_{CO_2}[CO_2] = \alpha_{CH_2O}[CH_2O] + \alpha_{CH_3OH}[CH_3OH],$$

откуда

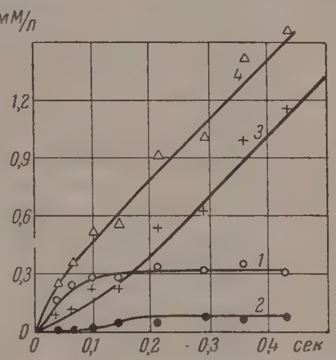
$$\alpha_{CH_3OH} = \frac{\alpha_{CO_2}[CO_2] - \alpha_{CH_2O}[CH_2O]}{[CH_3OH]} = \frac{I_{CO_2} - I_{CH_2O}}{[CH_3OH]},$$

где I_{CO_2} — общая активность двуокиси углерода; I_{CH_2O} — общая активность формальдегида.

Удельная активность и концентрация окиси углерода в отходящих газах определялись после окисления ее над пятиокисью йода до углекислоты и поглощения последней баритовой водой.

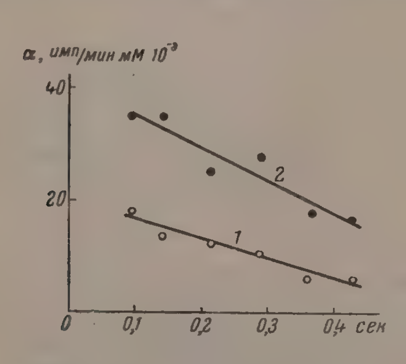
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На фиг. 2 приведены кинетические кривые накопления формальдегида (*1*), метилового спирта (*2*), окиси углерода (*3*) и кривая расходования метана (*4*), определенная по сумме всех продуктов. Из фиг. 2 видно, что концентрация спирта и альдегида достигает стационарного значения, начиная со времени контакта 0,18—0,2 сек. Концентрация окиси углерода растет непрерывно. С момента достижения концентраций формальдегида и спирта стационарного значения скорость расходования метана становится постоянной. Исходные экспериментальные данные представлены в таблице. Значения удельных активностей продуктов реакции на разных стадиях процесса приведены на фиг. 3 и 4. Кривая *1* на фиг. 3 изображает изменение удельной активности формальдегида, кривая *2* — окиси углерода. Изменение удельной активности спирта со временем представлено на фиг. 4. Наличие активности в формальдегиде говорит о том, что некоторая доля спирта окисляется до формальдегида. С другой стороны, из фиг. 4 видно, что удельные активности спирта при всех временах контакта гораздо больше удельных активностей формальдегида.

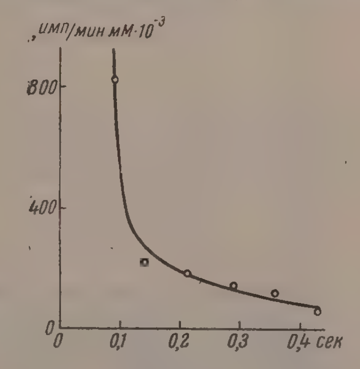


Фиг. 2. Кинетика накопления продуктов реакции:

1 — формальдегида; *2* — метилового спирта; *3* — окиси углерода; *4* — расхода метана



Фиг. 3. Изменение удельных активностей: *1* — CH_2O; *2* — CO



Фиг. 4. Изменение удельной активности метилового спирта

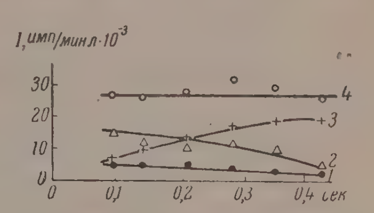
Это говорит о том, что лишь часть формальдегида получается из спирта (иначе, удельная активность α_{CH_2O} была бы равна или больше удельной активности спирта), другая часть образуется непосредственно из метана,

Таблица

Изменение концентрации формальдегида, метилового спирта и окиси углерода, а также изменение удельной и общей активности этих продуктов в зависимости от времени пребывания реагирующей смеси в зоне реакции (температура 700°; $\alpha_{CH_3OH} = 1{,}97 \cdot 10^6$ *имп/мин·мМ*

Объемная скорость в *см³/мин*	Время t в секундах	Среднее значение выходов продуктов реакции окисления в *мМ/л*			Среднее значение удельной активности в *имп/мин·мМ*$\cdot 10^{-3}$			Расход метана в *мМ/л*	Общая активность в *имп/мин/л*$\cdot 10^{-3}$			$I_{CH_2O} + I_{CH_3OH} + I_{CO}$ в *имп/мин·л*
		$[CH_2O]$	$[CH_3OH]$	$[CO]$	α_{CH_2O}	α_{CH_3OH}	α_{CO}		I_{CH_2O}	I_{CH_3OH}	I_{CO}	
1500	0,038	0,145	0,009	0,090				0,244				
900	0,064	0,243	0,008	0,110				0,361				
750	0,095	0,274	0,018	0,212	18,0	824	35,6	0,504	4,94	14,8	7,5	27,20
600	0,142	0,282	0,052	0,217	14,3	228	35,2	0,601	4,03	11,7	9,4	25,10
400	0,213	0,332	0,061	0,530	12,7	176	25,4	0,923	4,22	10,7	13,5	28,40
300	0,286	0,310	0,077	0,620	11,3	152	27,8	1,007	3,50	11,6	17,2	32,30
240	0,356	0,350	0,074	0,985	6,3	126	18,2	1,409	2,20	9,3	17,9	29,4
200	0,428	0,318	0,085	1,150	6,2	54	16,6	1,553	1,97	4,6	19,1	25,67

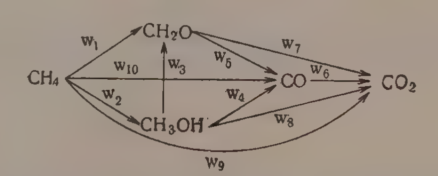
минуя стадию образования спирта. Иную картину мы наблюдаем, сравнивая изменения удельных активностей формальдегида и окиси углерода (фиг. 3). Кривая изменения удельной активности окиси углерода от времени контакта на всем протяжении расположена выше кривой изменения удельной активности формальдегида. Такое расположение кривых изменения удельных активностей формальдегида и окиси углерода может быть объяснено двумя причинами. Возможно, заметная часть метилового спирта непосредственно окисляется в окись углерода, минуя стадию образования формальдегида. Возможно также, что основная масса метилового спирта окисляется вначале до формальдегида, который затем в свою очередь превращается, главным образом в окись углерода. Как будет показано ниже, на опыте, по-видимому, осуществляется вторая возможность.



Фиг. 5. Изменение общих активностей продуктов реакции в зависимости от времени пребывания реагирующей смеси в зоне реакции: $1 - I_{CH_2O}$; $2 - I_{CH_3OH}$; $3 - I_{CO}$; $4 - I_{CH_2O} + I_{CH_3OH} + I_{CO}$

На фиг. 5 представлены кривые изменения общей активности отдельных продуктов в зависимости от времени контакта. Кривые *1*, *2* и *3* изображают изменения I_{CH_2O}, I_{CH_3OH} и I_{CO} соответственно. Как видно из кривых, общие активности формальдегида и метилового спирта, являющихся промежуточными продуктами, падают со временем. Общая активность СО растет, поскольку при этих временах контакта окись углерода не расходуется. Прямая *4* на фиг. 5 изображает исходную активность введенного в реагирующую систему меченого спирта. Кружочками изображена сумма активностей спирта, формальдегида и окиси углерода, обнаруженная в продуктах реакции. Как видно из фиг. 5, баланс активностей в пределах обычной погрешности опытов сохраняется, за исключением точки, соответствующей $t = 0{,}28$ сек.

Схематически в общем виде высокотемпературное окисление метана может быть представлено следующим образом



В этой схеме через w_1, w_2... w_{10} обозначены скорости образования промежуточных или конечных веществ их соответствующих предшественников.

В связи с тем, что в наших условиях в продуктах реакции двуокись углерода не обнаружена:

$$w_6 = w_7 = w_8 = w_9 = 0$$

Из данных, полученных по изучению кинетики фотохимического [7] и термического [1, 8] окисления метана, следует, что окись углерода является вторичным продуктом, образующимся, главным образом при дальнейшем окислении промежуточных продуктов. Поскольку в настоящем исследовании речь идет об основных путях образования и расходования продуктов, можно принять $w_{10} = 0$, т. е. пренебречь возможностью непосредственного образования СО из метана. В таком случае скорости расходования метана и накопления формальдегида, спирта и окиси углерода могут быть выражены следующими кинетическими уравнениями

$$\frac{d_{CH_4}}{dt} = w_1 + w_2; \quad (1)$$

$$\frac{d_{CH_2O}}{dt} = w_1 + w_3 - w_5; \quad (2)$$

$$\frac{d_{CH_3OH}}{dt} = w_2 - w_3 - w_4; \quad (3)$$

$$\frac{d_{CO}}{dt} = w_4 + w_5. \quad (4)$$

Для скоростей изменения удельных активностей спирта и формальдегида имеем:

$$\frac{d\alpha_{CH_3OH}}{dt} = -\frac{\alpha_{CH_3OH} w_2}{[CH_3OH]} \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha_{CH_2O}}{dt} = \frac{(\alpha_{CH_3OH} - \alpha_{CH_2O}) w_3 - \alpha_{CH_2O} w_1}{[CH_2O]} \quad (6)$$

Поскольку при малых временах контакта количество образующихся промежуточных (в особенности метилового спирта) и конечных продуктов мало́ и погрешности в определении этих величин и в особенности их изменений со временем велики, мы ограничимся рассмотрением скоростей образования, начиная с $t \geqslant 0{,}18$ сек., когда концентрации промежуточных продуктов достигают стационарного значения, вследствие динамического равновесия между скоростями их образования и расходования. В этих условиях вместо уравнений (2) и (3) будем иметь:

$$w_1 + w_3 - w_5 = 0 \quad (2^1)$$

$$w_2 - w_3 - w_4 = 0 \quad (3^1)$$

Воспользуемся уравнением (5) для определения скорости образования метилового спирта:

$$w_2 = -\frac{[CH_3OH]}{\alpha_{CH_3OH}} \frac{d\alpha_{CH_3OH}}{dt} = -[CH_3OH] \frac{d \ln \alpha_{CH_3OH}}{dt}. \quad (7)$$

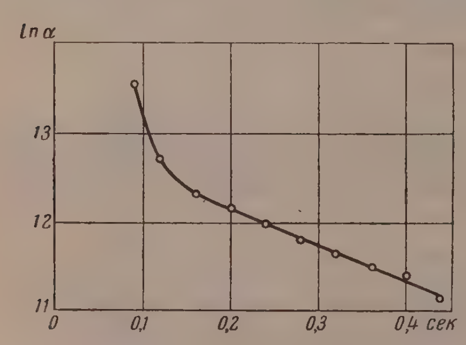
Начиная с $t = 0{,}18$ сек., $[CH_3OH] \approx 0{,}075$ *мМ/л.*

На фиг. 6 приведена зависимость $\ln \alpha$ от t, с момента времени

$$t = 0{,}18 \text{ сек. } \frac{d \ln \alpha_{CH_3OH}}{dt} = 4.$$

Подставляя значение $[CH_3OH]$ и $\frac{d \ln \alpha_{CH_3OH}}{dt}$ в уравнение (7), получим:

$$w_2 \approx 0{,}3.$$



Фиг. 6. Зависимость $\ln \alpha_{CH_3OH}$ от времени контакта

Скорость расходования метана с $t = 0{,}18$ сек. постоянна (см. фиг. 2) и равна $\frac{d_{CH_4}}{dt} \approx 3{,}1$ *мМ/л.сек.* Из уравнения (1) имеем скорость образования формальдегида $w_1 = 3{,}1 - 0{,}3 = 2{,}8$ *мМ/л.сек.* Отсюда следует важное заключение о том, что, начиная с момента, когда концентрации промежуточных продуктов достигают своих максимальных значений, скорость образования формальдегида из метана примерно в 9 раз больше скорости образования спирта из метана.

Оценим скорость расходования w_3 метилового спирта в формальдегид, используя уравнение (6). Наличие в уравнении (6) большого числа пе-

ременных, а также двух функций, требующих для своего определения графического дифференцирования $\left(\frac{d\alpha_{CH_2O}}{dt}, \frac{d \ln \alpha_{CH_3OH}}{dt}\right)$; сильно ограничивают применение этого уравнения. Однако есть случаи, когда этим уравнением можно пользоваться довольно аккуратно; одним из них является случай, когда

$$\frac{d\alpha_{CH_2O}}{dt} = \text{const}; \quad \frac{d \ln \alpha_{CH_3OH}}{dt} = \text{const и } \alpha_{CH_3OH} \gg \alpha_{CH_2O}.$$

Как было показано выше, при $t \geqslant 0{,}18$ сек. $\frac{d \ln \alpha_{CH_3OH}}{dt} \approx 4$. Из фиг. 3 видно, что $\frac{d\alpha_{CH_2O}}{dt}$ также постоянно и равно $3{,}54 \cdot 10^4$. Из табл. 1 видно, что удельная активность спирта на всем протяжении опытов от 9 до 40 раз больше удельной активности формальдегида. Следовательно, в пределах ошибок наших измерений α_{CH_2O} по сравнению с α_{CH_3OH} можно пренебречь. В этом случае уравнение (6) для определения w_3 — скорости расходования спирта в формальдегид — можно свести к уравнению:

$$w_3 = \frac{3{,}5.10^4.0{,}32 + 2{,}8\ \alpha_{CH_2O}}{\alpha_{CH_3OH}},$$

где переменными величинами являются удельные активности α_{CH_2O} и α_{CH_3OH}. Подставляя в эту формулу для различных t, лежащих в интервале 0,2—0,44 сек., соответствующие значения α_{CH_2O} и α_{CH_3OH}, получаем, что $\overline{w_3} = 0{,}3 \pm 0{,}05$ *мМ/л.сек.* Имея в виду грубо оценочный характер этих вычислений, можем принять $w_{3_{\text{сред}}} \approx 0{,}3$ *мМ/л.сек.*

Таким образом, w_3 с точностью погрешности ее определения оказывается равной скорости образования метилового спирта из метана. Это означает (см. уравнение 2), что основная масса спирта окисляется в формальдегид и $w_4 \approx 0$. Следовательно, динамическое равновесие спирта связано с непрерывным окислением его в формальдегид. Отсюда следует, что, поскольку концентрация формальдегида в ходе реакции также остается постоянной величиной, то скорость его расходования $w_5 = w_1 + w_3 = 2{,}8 + 0{,}3 = 3{,}1$ *мМ/л. сек* должна равняться скорости накопления окиси углерода или скорости расходования метана. Из наклона прямой накопления окиси углерода действительно находим

$$\frac{d_{CO}}{dt} \approx 3{,}1 \ \textit{мМ/л. сек.}$$

Полученный на основании анализа экспериментальных данных результат по стадийному окислению метана может быть схематически изображен следующим образом:

$$\begin{array}{l} CH_4 \xrightarrow{w_1} CH_2O \xrightarrow{w_5} CO \\ CH_4 \xrightarrow{w_2} CH_3OH \xrightarrow{w_3} CH_2O \end{array}$$

В заключение авторы выражают благодарность М. Б. Нейману за ценную дискуссию и В. Л. Ефремову за анализ конденсата на метиловый спирт при помощи изотопного разбавления.

ВЫВОДЫ

1. При термическом окислении метана промежуточные продукты реакции — формальдегд и метиловый спирт — образуются двумя параллельными путями.

2. При помощи кинетического метода применения меченых атомов показано, что в условиях, когда концентрации промежуточных продуктов достигают стационарных значений, скорость образования формальдегида из метана, примерно в 9 раз больше скорости образования метилового спирта из метана.

3. Метиловый спирт по ходу реакции расходуется, главным образом в формальдегид.

4. В согласии с предыдущими работами найдено, что окись углерода в основном образуется из формальдегида при его дальнейшем окислении.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
29.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии 30, 798 (1956).
2. D. M. Newitt, A. E. Haffner, Proc. Roy. Soc. A134, 591 (1932).
3. М. С Фурман, Хим. промышленность, № 1—2, 24, (1946).
4. W. A. Bone, E. E. Allum, Proc. Roy. Soc. A134, 578 (1932).
5. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии 28, 1235 (1954).
6. Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, № 4. 587.
7. В. Я. Ефремов, М. Б. Нейман, В. Н. Панфилов, Труды комиссии по аналитической химии 9, 362, 1958.
8. А. Б. Налбандян, Докл. АН СССР 60, 607 (1948).
9. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, № 5, 789.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 10

И. В. БЕРЕЗИН, А. М. РАГИМОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЭФИРОВ И РЕАКЦИЯХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Окисление высокомолекулярных парафиновых углеводородов кислородом воздуха представляет большой практический и теоретический интерес, так как получаемые при этом кислородсодержащие продукты находят широкое применение в народном хозяйстве. В частности, весьма важное значение имеет производство карбоновых кислот, которые в недалеком будущем должны заменить пищевые жиры, используемые для технических целей. Хотя в настоящее время уделяется большое внимание изучению окисления углеводородов, многие важные стороны механизма реакции и, в особенности, кинетики отдельных промежуточных стадий остаются невыясненными. Совершенно недостаточно изучено, например, дальнейшее окисление промежуточных продуктов (спиртов, карбонильных соединений, карбоновых кислот, эфиров). Трудность изучения этих промежуточных реакций заключается в том, что обычными химическими методами нелегко разделить сложную смесь продуктов и оценить количественно скорости накопления и расходования того или иного промежуточного вещества. В последнее время был развит [1] и применен [2—5] для изучения промежуточных реакций новый кинетический метод, основанный на использовании меченых атомов.

Настоящая работа посвящена изучению механизма образования эфиров и реакций карбоновых кислот (на примере каприновой кислоты и ее эфиров) при окислении н. октадекана кислородом воздуха в жидкой фазе. Выбор октадекана в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что, с одной стороны, этот углеводород относительно просто может быть получен в чистом виде и, с другой стороны, по своим свойствам и молекулярному весу он приближается к углеводородам, входящим в состав природного парафина. Поскольку при окислении октадекана образуются кислоты, близкие по своему среднему молекулярному весу к каприновой кислоте, то изучение поведения последней дает возможность судить о характере реакций кислот, получающихся при окислении этого углеводорода. Как было установлено ранее [6], карбоновые кислоты в процессе окисления природного парафина кислородом воздуха в присутствии $KMnO_4$ в качестве катализатора претерпевают окислительное декарбоксилирование. Если кислота, меченная радиоуглеродом C^{14} в карбоксиле, вводится в реагирующую смесь, то активность выделяющегося CO_2 служит количественной мерой глубины ее окисления в процессе реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез октадекана. Стеариновая кислота подвергалась этерификации метиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты. Этерификация проходила полностью за время ~10 час. Полученный метилстеарат растворялся в серном эфире, отмывался от серной кислоты,

сушился хлористым кальцием и перегонялся в вакууме. Полученный эфир подвергался гидрированию в автоклаве емкостью 250 мл. Гидрирование проводилось при температуре 300° над катализатором Бага [7]. Реакция продолжалась 4 часа с выходом катализата на загрузку ~75%.

При разгонке продукта гидрирования отбиралась узкая октадекановая фракция, кипящая при 154—156°, при давлении 2—3 мм. Отобранная фракция тщательно очищалась концентрированной серной кислотой от возможных примесей непредельных углеводородов и вновь подвергалась перегонке. В результате был получен октадекан со следующими характеристиками: т. пл. 27°; т. кип. 154—156° (2 мм); молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, 254; n_D^{28} 1,4369. Литературные данные: т. пл. 27—28°; n_D^{28} 1,4367, 1,4368.

Окисление октадекана проводилось в окислительной стеклянной ячейке, воздух в которую подавался через пористый стеклянный фильтр [8]. Окислительная ячейка помещалась в термостат, температура в котором поддерживалась с точностью до ±0,05°. Воздух предварительно освобождался от пыли, влаги и углекислоты, проходя патроны со стеклянной ватой, натронной известью и аскаритом. Скорость подачи контролировалась реометром. Октадекан в количестве 25—30 г заливался в окислительную ячейку, нагретую до температуры реакции. Индикаторные добавки каприновой кислоты, меченной радиоуглеродом, в карбоксил (30—40 мг) вводились при разных глубинах окисления и разных температурах. По ходу реакции отбирались пробы реагирующей смеси, которые подвергались анализу на содержание кислот, эфиров и кетонов.

Для определения кислот проба растворялась в спирто-водном растворе и титровалась 0,1 N KOH. После нейтрализации кислот весь раствор заливался в экстрактор, и нейтральная часть экстрагировалась легким петролейным эфиром (т. кип. 36—45°). Экстракт освобождался от петролейного эфира испарением в вакууме и анализировался на эфиры и кетоны на инфракрасном спектрографе ИКС-11 [9]. Низшие кислоты, образующиеся в процессе окисления октадекана, улавливались в ловушке с дистиллированной водой; количество их было невелико и составляло 0,5—1,0 мол.% от общего количества кислот. Углекислота, образующаяся в процессе реакции, определялась путем поглощения баритовой водой. При введении в окисляющийся углеводород меченой каприновой кислоты активными продуктами являются углекислый газ, кислоты и эфиры. В настоящей работе определялась активность CO_2 и эфиров.

Определение активности CO_2. Осадок углекислого бария промывался трехкратно горячей водой, метиловым спиртом и сушился. Сухой осадок разлагался концентрированной серной кислотой. Выделяющийся при этом углекислый газ вымораживался жидким азотом и активность его определялась при помощи счетчика внутреннего наполнения [10]. По известной удельной активности углекислого газа и общему количеству углекислого бария легко найти общую активность углекислого газа, выделившегося при окислении октадекана за определенный промежуток времени.

Расчет проводился по формуле:

$$I_n = \frac{760 \cdot I_0}{V_0} \cdot m \cdot \frac{22.4\,(273 + t)}{273}, \qquad (1)$$

где I_n — общая активность анализируемого осадка; I_0 — удельная активность на 1 мм рт. ст. давления CO_2 в объеме счетчика; m — количество миллимолей CO_2, выделившихся в опыте; V_0 — объем счетчика — 62,50 см³, t — температура окружающей среды (18°).

Определение активности эфиров. Нейтральная проба, полученная после удаления кислот и испарения петролейного эфира, содержит сложные эфиры, кетоны, спирты и, возможно, некоторые другие кислородсодержащие соединения нейтрального характера. Из этих продуктов активными

могут быть только сложные эфиры. Поэтому, определяя общую активность нейтральной фракции, можно найти общую активность эфиров, содержащихся в пробе, отобранной при окислении октадекана. Для этого навеска в 4—5 мг анализируемой пробы сжигалась до углекислого газа и воды по методу Коршуна и Климовой [11]. Полученный углекислый газ очищался перемораживанием, переводился в градуированный объем и определялось его давление. Зная объем и давление CO_2 в этом объеме, можно определить количество CO_2, образовавшегося после сожжения навески, и рассчитать содержание в ней углерода. Затем часть CO_2 вводилась в счетчик внутреннего наполнения для измерения активности.

Активность определялась по следующей формуле:

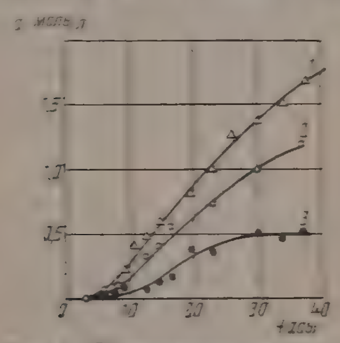
$$I_p = \frac{kI_0La}{12\,L_т \cdot 100}, \qquad (2)$$

где k — пересчетный коэффициент, равный $\frac{760}{p} \cdot \frac{22,4\,(273+t)}{273}$; I_p — активность 1 г оксидата; I_0 — удельная активность CO_2 в имп/мин/мм; L — вес пробы, освобожденной от кислот в граммах; a — содержание углерода в анализируемой пробе в %; $L_т$ — вес пробы, взятой на титрование.

Отношение I_p к величине активности, введенной на 1 г оксидата, в виде каприновой кислоты дает содержание активности в анализируемой пробе, т. е. в эфирах.

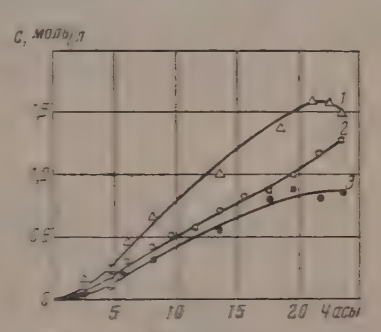
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На фиг. 1—4 изображены кинетические кривые накопления кислот, эфиров, кетонов и выделения CO_2 при окислении октадекана при 130, 140 и 150°. На фиг. 5—7 даны кинетические кривые выделения радиоактивности CO_2 и образования радиоактивных эфиров, отнесенные к активности каприновой кислоты, введенной в опыт.



Фиг. 1. Кинетические кривые продуктов окисления октадекана при температуре 130°:

1 — кетоны; 2 — кислоты; 3 — сложные эфиры

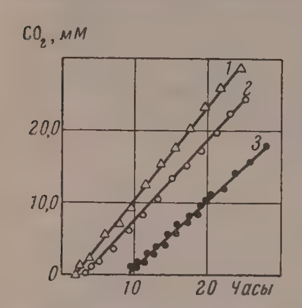


Фиг. 2. Кинетические кривые продуктов окисления октадекана при температуре 150°:

1 — кетоны; 2 — кислоты; 3 — сложные эфиры

Поскольку каждой молекуле выделившейся радиоактивной углекислоты соответствует молекула окислившейся каприновой кислоты, можно считать, что кинетические кривые выделения активного углекислого газа описывают процесс окисления введенной радиоактивной кислоты. Как видно из фиг. 4 и 5, скорость окисления каприновой кислоты падает по ходу реакции. Общий процент выгорания при температуре 150° через 20 час. составляет 17,4; к этому моменту в эфирах содержится 20,7% каприновой кислоты. Таким образом, в реакционной смеси содержится 61,9%

свободной меченой каприновой кислоты. Полагая скорость зарождения активных центров и реакционноспособность радикалов, ведущих цепи, неизменными, можно было ожидать, что скорость окисления меченой кислоты будет пропорциональна первой степени ее концентрации. Таким образом, через 20 час. после начала реакции скорость окисления меченой каприновой кислоты должна составлять 61,9% от начальной скорости. На самом же деле она составляет лишь 14,4% первоначальной скорости окисления. Такое же явление имеет место и при других температурах.



Фиг. 3. Кинетические кривые выделения CO_2: 1 — 150°; 2 — 140°; 3 — 130°

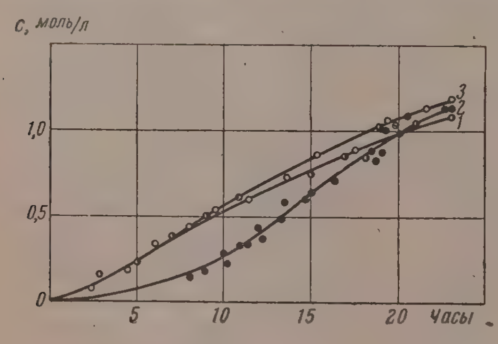
Если же предположить, что окисление кислот протекает до определенной глубины, после чего практически прекращается, то оказывается, что кинетическая закономерность этого процесса может быть описана формулой

$$A = A_\infty (1 - e^{-kt}), \tag{3}$$

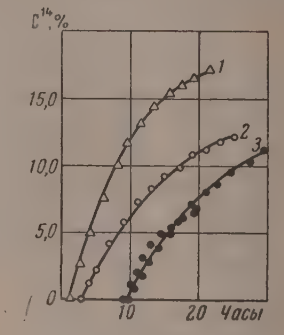
где значение предельной глубины окисления A_∞ может быть найдено как путем графической экстраполяции, так и путем расчета. На фиг. 8 приведены полулогарифмические анаморфозы, построенные по этому уравнению. Как видно, точки при всех температурах удовлетворительно ложатся на прямые линии.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что наклон прямых не зависит от температуры окисления. Такого же рода факты были отмечены и ранее при катализированном окислении природного парафина [6]. По-видимому, эта закономерность является общей для случая окисления в среде парафинов среднего и высокого молекулярного веса и в основе ее лежат не свойства отдельных кислот, а особенности реакции жидкофазного окисления как цепного процесса с вырожденными разветвлениями.

Объяснение полученных закономерностей может исходить из развиваемых нами представлений о торможении окисления углеводорода по мере протекания реакции [5, 6, 12]. Это торможение может быть связано как с накоплением некоторых ингибирующих продуктов побочного ха-



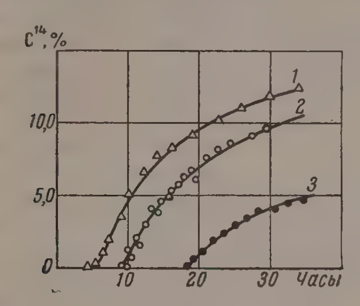
Фиг. 4. Кинетические кривые накопления кислот: 1 — 130°; 2 — 140°; 3 — 150°



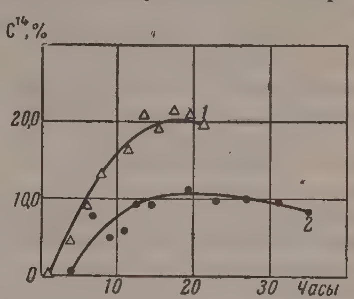
Фиг. 5. Кинетические кривые выделения радиоактивного CO_2: 1 — 150°; 2 — 140°; 3 — 130°

рактера, так и с накоплением в реакции основных продуктов, которые в дальнейшем дают менее активные радикалы, что ведет к укорочению цепей окисления [13]. Кроме того, может иметь место еще один механизм торможения. Общая скорость зарождения реакционных цепей определенным образом зависит от глубины реакции. Скорость же окисления

углеводорода и промежуточных продуктов этой реакции должна быть пропорциональна в случае квадратичного обрыва квадратному корню из скорости зарождения. Не исключено, что по мере протекания процесса окисления скорость зарождения, а следовательно и концентрация активных центров, достигает некоторого максимального значения, а затем начинает падать. Внешне это будет проявляться как уменьшение скорости



Фиг. 6. Кинетические кривые выделения радиоактивного CO_2 при добавке каприновой кислоты на разных глубинах окисления и температуре 130°



Фиг. 7. Кинетические кривые содержания радиоактивной каприновой кислоты, связанной в эфирах:

1 — 150°; *2* — 130°

окисления и исходного углеводорода и промежуточных продуктов. В реальном случае могут иметь место все эти механизмы торможения.

Отсутствие заметного температурного хода на кинетических кривых выделения CO_2 и накопления кислот (фиг. 3, 4) связано, по-видимому, с тем, что реакция проводилась нами в диффузионной области (при недостатке кислорода). На химизме процесса это обстоятельство никак не сказывается. Представляет большой интерес выяснение образования сложных эфиров в реакции окисления углеводородов. С общепринятой точки зрения сложные эфиры образуются при взаимодействии кислот и спиртов, являющихся продуктами окисления углеводорода. Наши опыты с определением радиоактивности эфиров дают возможность проверить это предположение.

После введения радиоактивной каприновой кислоты в сферу реакции она начинает входить в состав сложно-эфирной фракции продуктов окисления. Этот процесс может протекать, во-первых, за счет этерификации каприновой кислоты спиртами, образовавшимися в процессе окисления октадекана, и, во-вторых, за счет реакции переэтерификации (ацидолиза) сложных эфиров радиоактивной каприновой кислотой

$$C_9H_{19}\overset{+}{C}OOH + R_1COOR_2 \rightarrow C_9H_{19}\overset{+}{C}OOR_2 + R_1COOH.$$

Фиг. 8. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых выделения радиоактивного CO_2:

1 — 130°; *2* — 140°; *3* — 150°

По мере накопления радиоактивных эфиров в системе развиваются обратные реакции: гидролиз радиоактивных сложных эфиров и их обратная переэтерификация неактивными кислотами.

В рассматриваемой системе скорость первой реакции ничтожно мала, так как вода интенсивно удаляется из сферы реакции. По мере накопления сложных эфиров идет их окисление, приводящее к другим кислородсодер-

жащим продуктам. Скорость обратных процессов (обратной переэтерификации и окисления) возрастает с развитием реакции и, начиная с некоторого момента времени, уравновешивает скорость их образования, что соответствует максимуму на кривой (фиг. 7).

Следует заметить, что процесс переэтерификации не приводит к образованию новых количеств эфиров. Поэтому, если предположить, что все количество радиоактивной кислоты, внедряющееся в сложно-эфирную фракцию, перешло за счет реакции прямой этерификации кислот спиртами, то это заведомо завышает истинное количество сложных эфиров, образовавшихся этим путем (радиоактивные эфиры могут образоваться в результате реакции переэтерификации).

Экспериментально было установлено, что среднее число углеродных атомов, содержащихся в кислотах окисленного октадекана, составляет примерно одиннадцать. Рассмотрение поведения каприновой кислоты аналогичным поведению кислот, образовавшихся при жидкофазном окислении октадекана, не вносит существенной ошибки.

Сделав небольшие допущения, можно приблизительно оценить количество сложных эфиров образующихся прямой этерификацией кислот спиртами.

При 130° (через 20 час. после начала реакции или через 16 час. после ввода) каприновая кислота входит в сложные эфиры всего лишь на 10%. Средняя концентрация кислот на этом отрезке времени составляет $\sim$0,32 *М/л*. Количество кислот, вступивших в реакцию прямой этерификации, соответствует 0,032 *М/л*. Концентрация сложных эфиров через 20 час. окисления равна —0,35 *М/л* (фиг. 1). Таким образом, за счет прямой этерификации кислот спиртами образовалось не более 10% от общего количества сложных эфиров.

Такая же оценка для температуры 150° показывает, что прямой этерификацией образуется $\sim$12% сложных эфиров.

Несмотря на приближенный характер приведенного расчета, совершенно очевидно, что основная часть сложных эфиров при жидкофазном окислении октадекана образуется помимо прямой этерификации кислот спиртами. Возможность существования другого пути образования сложных эфиров, так называемого «некислотного», отмечалась рядом авторов [14—16], но их предположения не имели экспериментальных подтверждений. Более подробное обсуждение рассматриваемого вопроса требует привлечения дополнительного экспериментального материала.

ВЫВОДЫ

1. Каприновая кислота в среде окисляющегося октадекана подвергается окислению с отщеплением CO_2. Окисление кислоты протекает до определенного предела, зависящего от температуры. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых окисления кислоты, построенные с учетом предельной глубины окисления, представляют собой прямые линии, наклон которых не зависит от температуры.

2. Предельный характер окисления каприновой кислоты указывает на наличие процесса торможения реакций, развивающихся по ходу окисления октадекана. Это торможение может быть связано с укорочением цепей окисления и уменьшением скорости зарождения активных центров.

3. Изучена скорость этерификации каприновой кислоты в процессе окисления октадекана. Анализ полученных данных показывает, что основное количество сложных эфиров образуется не за счет этерификации кислот спиртами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии 28, № 7, 1235 (1954).
2. А. Ф. Луковников и М. Б. Нейман, Докл. АН СССР 91, 581 (1953).
3. А. Ф. Луковников и М. Б. Нейман, Ж. физ. химии 29, 1410 (1955).
4. И. В. Березин, Л. С. Вартанян, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии 31, № 2, 340 (1957).
5. И. В. Березин, Б. Г. Дзантиев, Н. Ф. Казанская, Л. Н. Синочкина и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии 31, № 3, 554 (1957).
6. И. В. Березин, Л. Г. Березкина и Т. Н. Носова Сб., Окисление углеводородов в жидкой фазе, Изд. АН СССР, М., 1959.
7. А. А. Баг и Н. В. Гликина, Авт. свид. № 88626 от 3.VIII.1950
8. Г. Д. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР 99, № 3, 415 (1954).
9. И. В. Березин и Г. Б. Мелузова, Ж. аналит. химии 13, № 4, 476 (1958).
10. В. Векслер, Л. Грошев и Б. Исаев, Ионизационные методы исследования излучений, Гостехтеоретиздат, М.— Л., 1950.
11. М. О. Коршун и Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа. Госхимиздат, М.— Л., 1949.
12. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, № 4, 856 (1956).
13. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии 31, 1481, № 7 (1957).
14. A. Robertson, W. Waters, J. Chem. Soc. 1948, 1574.
15. W. Langenbeck, W. Pritzkow, Chem. Techn. 1952, 391.
16. F. Azinger, Chemie und technologie der Paraffin Konlenwasserstoffe Akademie-Verlag, Berlin, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 10

Л. А. ЛОВАЧЕВ

О ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

Цепочечно-тепловым будет считаться такое распространение теплового пламени, при котором реакция в пламени развивается по цепному механизму при непрерывном подводе тепла вместе с активными центрами из областей с высокой температурой и высокой концентрацией активных центров. При этом оказывается, что скорость химического превращения определяется в основном диффузией активных центров из областей зоны пламени с их высокой концентрацией, а не скоростью их зарождения в свежей смеси. Система уравнений для цепочечно-теплового распространения была численно проинтегрирована Сполдингом [1], который применил для определения скорости пламени по решению системы двух уравнений метод, принятый в тепловых теориях и обоснованный для решения одного уравнения. Численные результаты для пламени разложения гидразина были получены, однако вопрос о совместности решений двух уравнений при одном значении параметра остался невыясненным.

В настоящей работе предложен новый принцип определения скорости пламени по наибольшей возможности скорости тепловыделения и выведены приближенные формулы для вычисления скорости пламени при цепочечно-тепловом распространении с учетом диффузии активных центров.

СХЕМА РЕАКЦИИ И СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Цепной механизм реакции разложения, включающий два активных центра, последовательно реагирующих с исходным веществом и восстанавливающих друг друга, представлен в виде упрощенной схемы с активным центром одного вида [1]:

$$A \to 2P \qquad \text{(зарождение)},$$
$$P + A \to 2C + P \qquad \text{(цепь)},$$
$$P + P + M \to 2C + M \qquad \text{(обрыв цепи)}.$$

Здесь A — исходное вещество; C — конечный продукт; P — активный центр. Сначала будет исследован процесс без обрыва цепей.

При составлении уравнений примем следующие обозначения: x — координата на оси, нормальной плоскости пламени в *см*; u — скорость потока в *см/сек*; ρ — плотность в *г/см*^{3}; T' — температура в °К; n — безразмерная концентрация активного центра в *г/г* смеси; n_A — безразмерная концентрация исходного вещества в *г/г* смеси; λ — теплопроводность смеси в *кал/см·сек·град*; D_p — коэффициент диффузии активного центра в *см*^{2}*/сек*; c — теплоемкость при постоянном давлении в *кал/г·град*; h — тепловой эффект реакции в *кал/г*; K_A — константа скорости реакции в *г/см*^{3}*·сек*; R — скорость зарождения активных центров в *г/см*^{3}*·сек*. Индекс «0» относится к начальному состоянию свежей смеси, а индекс «г» — к состоянию закончившейся реакции.

Полагая, что теплопроводность и произведение коэффициента диффузии на плотность не зависят от температуры, получим для стационарного

распространения следующую систему уравнений:

$$\lambda \frac{d^2T'}{dx^2} - u\rho c \frac{dT'}{dx} + hK_A(T') n_A n = 0, \tag{1}$$

$$\rho D_A \frac{d^2 n_A}{dx^2} - u\rho \frac{dn_A}{dx} - K_A(T') n_A n = 0, \tag{2}$$

$$\rho D_P \frac{d^2 n}{dx^2} - u\rho \frac{dn}{dx} + R(T') = 0. \tag{3}$$

Если принять $c\rho D_A = \lambda$, т. е. считать, что коэффициент диффузии исходного вещества равен коэффициенту температуропроводности, можно рассматривать только два уравнения:

$$\lambda \frac{d^2T}{dx^2} - u\rho c \frac{dT}{dx} + Q(T) n = 0, \tag{4}$$

$$\rho D_P \frac{d^2 n}{dx^2} - u\rho \frac{dn}{dx} + R(T) = 0, \tag{5}$$

где $Q = Q(T) = hK_A n_A(T)$, так как при $c\rho D_A = \lambda$ — концентрация исходного вещества n_A может быть представлена как функция только температуры. Кроме того, принято, что $T = T' - T_0'$, где T_0' — начальная температура свежей смеси.

Граничные условия к уравнениям (4) и (5):

$$T = 0,\ n = n_0,\ \frac{dT}{dx} = \frac{dn}{dx} = 0; \tag{6}$$

$$T = T_г,\ n = n_г,\ \frac{dT}{dx} = \frac{dn}{dx} = 0. \tag{7}$$

Общий характер изменения функций скоростей химических реакций:

$$Q(0) = Q(T_г) = 0;\ Q(T) > 0 \text{ при } 0 < T < T_г; \tag{8}$$

$$R(0) = R(T_г) = 0;\ R(T) > 0 \text{ при } 0 < T < T_г; \tag{9}$$

где $T_г$ — температура горения, определяемая по теплотворности:

$$h(n_{A_0} - n_{A_г}) = c(T_г' - T_0') = cT_г.$$

Примем обозначения

$$B = u\rho,\ D = \rho D_P,\ p = \frac{dT}{dx}, \tag{10}$$

Тогда

$$\frac{d^2T}{dx^2} = p\frac{dp}{dT};\ \frac{dn}{dx} = p\frac{dn}{dT};\ \frac{d^2n}{dx^2} = p^2\frac{d^2n}{dT^2} + p\frac{dp}{dT}\frac{dn}{dT}.$$

Теперь из (4) и (5) получим два уравнения, в которых независимой переменной будет температура:

$$\lambda p \frac{dp}{dT} - Bcp + Qn = 0, \tag{11}$$

$$Dp^2 \frac{d^2n}{dT^2} - z\frac{dn}{dT} + R = 0, \tag{12}$$

где

$$z = p\left(B - D\frac{dp}{dT}\right), \tag{13}$$

с граничными условиями:

$$T = 0,\ p = 0; \tag{14}$$

$$T = T_г,\ p = 0. \tag{15}$$

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ

Разобьем область интегрирования уравнений (11) и (12) от $T=0$ до $T=T_г$ на конечное число интервалов $\Delta T_i = T_{i+1} - T_i$, где $i = 0, 1, 2, \ldots m$. Полагая, что в пределах каждого интервала

$$\frac{dn}{dT} = \text{const} \text{ и } \frac{d^2n}{dT^2} = \text{const},$$

можно записать решение (12) в следующем виде:

$$n = n_0 + bT + eT^2, \tag{16}$$

где b и e определены так, чтобы

$$n_г = n_0 + bT_г + eT_г^2, \tag{17}$$

$$\frac{dn}{dT} = b + 2eT, \tag{18}$$

$$\frac{d^2n}{dT^2} = 2e. \tag{19}$$

Решая совместно уравнения (12), (17), (18) и (19), найдем

$$e = \frac{R - lz}{z(2T - T_г) - 2Dp^2}, \tag{20}$$

$$b = l - \frac{R - lz}{z(2T - T_г) - 2Dp^2} T_г, \tag{21}$$

где

$$l = \frac{n_г - n_0}{T_г}. \tag{22}$$

Подставляя (20) и (21) в (16), получим окончательно

$$n = (n_0 + lT) - \frac{R - lz}{z(2T - T_г) - 2Dp^2} T(T_г - T). \tag{23}$$

Используя уравнение (23), сведем исходную систему уравнений для численного интегрирования к одному уравнению

$$\lambda p \frac{dp}{dT} - Bcp + \Phi_ц = 0, \tag{24}$$

где

$${}_ц = Q\left[(n_0 + lT) - \frac{R - lz}{z(2T - T_г) - 2Dp^2} T(T_г - T)\right]. \tag{25}$$

Оказывается, что можно, не проводя численного интегрирования, получить необходимые для вычисления скорости пламени соотношения на основании исследования зависимости параметра B (массовой скорости) от максимального значения градиента температуры p_m.

При

$$T = T_m: \left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_m} = 0, \; p(T_m) = p_m, \; z_m = Bp_m.$$

Учитывая это и обозначая

$$\left.\begin{aligned} n_0 + lT_m &= t, \\ (2T_m - T_г) &= s, \\ T_m(T_г - T_m) &= r, \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

получим из уравнения (24) при $T = T_m$ следующее соотношение:

$$-Bcp_m + Q_m\left[t - \frac{R_m - Blp_m}{Bp_m s - 2D_m p_m^2} r\right] = 0. \tag{27}$$

Если принять, что в (16) коэффициенты b и e для всей области интегрирования определяются по значениям при $T = T_m$, то для зависимости n от T можно получить приближенное соотношение вместо (23):

$$n = (n_0 + lT) - \frac{R_m - Blp_m}{Bp_m s - 2D_m p_m^2} T(T_г - T). \tag{28}$$

Из уравнения (27) получим для B квадратное уравнение

$$B^2 \varepsilon p_m^2 - Bp_m(\alpha p_m^2 + \beta) + (\gamma \cdot p_m^2 + \delta) = 0, \tag{29}$$

где

$$\varepsilon = \frac{c}{Q_m} s; \quad \alpha = 2D_m \frac{c}{Q_m}; \quad \beta = st + lr; \quad \gamma = 2D_m t; \quad \delta = R_m \cdot r \tag{30}$$

Решая (29), найдем

$$B = \frac{(\alpha p_m^2 + \beta) - \sqrt{(\alpha p_m^2 + \beta)^2 - 4\varepsilon(\gamma p_m^2 + \delta)}}{2\varepsilon p_m}. \tag{31}$$

Второй корень уравнения (29) при $\varepsilon = 0$ уходит в бесконечность и поэтому не принимается во внимание.

Для исследования зависимости (31) определим производную

$$\frac{dB}{dp_m} = \frac{(\beta - \alpha p_m^2)\left[(\beta + \alpha p_m^2) - \sqrt{(\alpha p_m^2 + \beta)^2 - 4\varepsilon(\gamma p_m^2 + \delta)}\right] - 4\varepsilon\delta}{2\varepsilon p_m^2 \sqrt{(\alpha p_m^2 + \beta)^2 - 4\varepsilon(\gamma p_m^2 + \delta)}}. \tag{32}$$

Найдем точки, в которых производная равна нулю. Приравнивая числитель в уравнении (32) нулю и освобождаясь от радикала, получим уравнение шестой степени

$$ay^3 + by^2 + cy + d = 0, \tag{33}$$

где

$$\left.\begin{aligned} y &= p_m^2 \\ a &= \alpha^2\gamma, \\ b &= -\alpha(2\beta\gamma - 3\alpha\delta), \\ c &= \beta(\beta\gamma - 2\alpha\delta), \\ d &= -\delta(\beta^2 - 4\varepsilon\delta). \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Дискриминант кубического уравнения (33)

$$\Delta = L^3 + H^2, \tag{35}$$

где

$$\left.\begin{aligned} L &= \frac{1}{3}\frac{c}{a} - \frac{1}{9}\left(\frac{b}{a}\right)^2, \\ H &= \frac{1}{27}\left(\frac{b}{a}\right)^3 - \frac{1}{6}\frac{bc}{a^2} + \frac{d}{2a}. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Если $\Delta < 0$, то все корни действительные

$$y_1 = 2\sqrt{|L|} \cdot \cos(\varphi + 120°) - \frac{1}{3}\frac{b}{a}, \tag{37}$$

$$y_2 = 2\sqrt{|L|} \cdot \cos\varphi - \frac{1}{3}\frac{b}{a}, \tag{38}$$

$$y_3 = 2\sqrt{|L|}\cdot\cos(\varphi - 120^\circ) - \frac{1}{3}\frac{b}{a}, \tag{39}$$

где

$$\varphi = \frac{1}{3}\arccos\frac{-H}{|L|^{3/2}}. \tag{40}$$

Принимая во внимание (34), найдем по уравнениям (35) и (36):

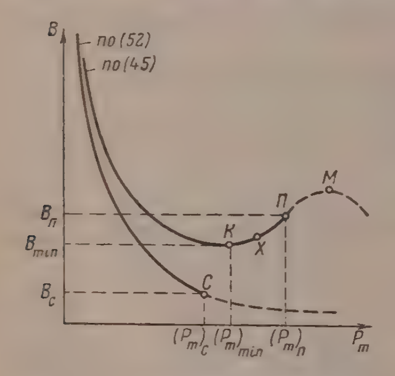
$$L = -\left[\frac{\beta\gamma - 3\alpha\delta}{3\alpha\gamma}\right]^2, \tag{41}$$

$$H = \left[\frac{\beta\gamma - 3\alpha\delta}{3\alpha\gamma}\right]^3 - 2\,\frac{[\alpha^2\delta^2(\beta\gamma - \alpha\delta) - \alpha\delta^2\gamma^2\varepsilon]}{\alpha^3\gamma^3}, \tag{42}$$

$$\Delta = -4\left[\frac{\beta\gamma - 3\alpha\delta}{3\alpha\gamma}\right]^3\frac{[\alpha^2\delta^2(\beta\gamma - \alpha\delta) - \alpha\delta^2\gamma^2\varepsilon]}{\alpha^3\gamma^3} + \frac{4\,[\alpha^2\delta^2(\beta\gamma - \alpha\delta) - \alpha\delta^2\gamma^2\varepsilon]^2}{\alpha^6\gamma^6}, \tag{43}$$

$$\frac{b}{a} = -\frac{2\beta\gamma - 3\alpha\delta}{\alpha\gamma}. \tag{44}$$

Вид зависимости B от p_m по соотношению (31) при $\Delta < 0$ представлен на фиг. 1. Пунктиром нанесена та часть зависимости, для которой интегральные кривые $p(T;\,B)$, выходящие из точки $p = 0$, $T = T_г$, не попадают в точку $p = 0$, $T = 0$, т. е. не удовлетворяют условию на холодной границе (14).



Фиг. 1. Зависимость параметра B от максимального значения градиента температуры p_m

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Согласно (24) и (25), можно соотношение (31) записать в более общем и простом виде:

$$B = \frac{\Phi_{цm}}{cp_m}, \tag{45}$$

где

$$\Phi_ц = \Phi_ц\left(T, p, \frac{dp}{dT}, R; D_p, n_0, n_г, h\right). \tag{46}$$

Как видно из (45) и (46), принципиальное отличие цепочечно-теплового распространения от теплового состоит в том, что функция выделения тепла $\Phi_ц$ зависит в уравнении (45) не только от температуры и концентрации исходного вещества, но является также и функцией градиента температуры и зависит от коэффициента диффузии активного центра P.

Если бы в задаче о распространении пламени не учитывалась диффузия активного центра, то цепная реакция развивалась бы только за счет зарождения при сходных температурах — как при самовоспламенении в замкнутом сосуде (одновременно и равномерно по всему объему). Тогда, решая кинетические уравнения с уравнением баланса тепла,

$$\rho\frac{dn_A}{dt} = K_A(T)\,n_A\,n, \tag{47}$$

$$\rho\frac{dn}{dt} = R(T), \tag{48}$$

$$h(n_{A_0} - n_A) = cT, \tag{49}$$

и исключая время, можно найти зависимость концентрации P от температуры и прочих исходных данных $n_c = n_c(T)$ и, подставляя это в уравнение (11), получить для этого случая одно уравнение

$$\lambda p \frac{dp}{dT} - Bcp + \Phi_c = 0, \qquad (50)$$

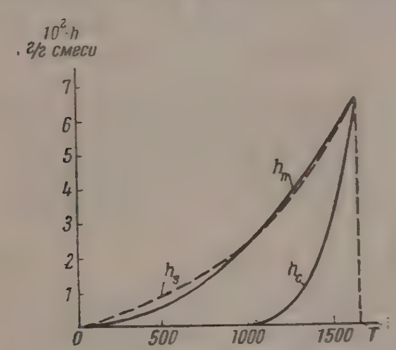
где

$$\Phi_c = Q(T) \cdot n_c(T) = \Phi_c(T, R;\ n_0,\ n_г,\ h). \qquad (51)$$

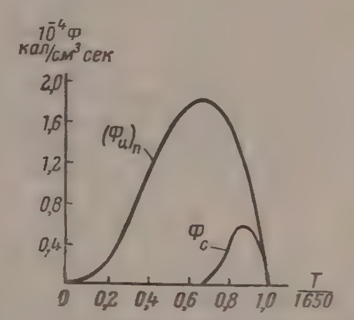
Таким образом, для зависимости B от p_m при отсутствии диффузии активного центра получим согласно (50)

$$B = \frac{\Phi_{cm}}{cp_m}. \qquad (52)$$

Вид этой зависимости представлен на фиг. 1. Зависимости $n_c = n_c(T)$ и $\Phi_c = \Phi_c(T)$ были определены Сполдингом [1] для разложения гидразина (см. раздел «Численные расчеты») и приводятся на фиг. 2 и 3. Как



Фиг. 2. Зависимость концентрации активного центра P от температуры при разложении гидразина: n_c—при самовоспламенении или в пламени без учета диффузии активных центров по [1]; n_s— в пламени по [1]; $n_п$ — в пламени по соотношению (28)



Фиг. 3. Зависимость скорости тепловыделения от температуры при разложении гидразина: Φ_c— при самовоспламенении; $(\Phi_п)_п$ — наибольшая возможная скорость в пламени. По данным [1]

видно из соотношения (51), скорость выделения тепла Φ_c зависит только от температуры и остается постоянной в зависимости (52) при всех p_m. Значение B_c является нижней границей спектра собственных значений уравнения (50). Для всех $B \geqslant B_c$ решение (50) удовлетворяет граничным условиям (14) и (15). При $B < B_c$ решения (50), выходящие из точки $p = 0$, $T = T_г$, не попадают в точку $p = 0$, $T = 0$, т. е. не удовлетворяют условию (14). Значение B_c для общего вида функции Φ_c определяется путем численного интегрирования. Вследствие отсутствия оснований для выбора единственного значения скорости пламени из спектра $B \geqslant B_c$ в теорию вводится температура воспламенения $T_в > T = 0$, до которой никакая химическая реакция не идет. При помощи этого допущения получается некоторое единственное значение скорости пламени $B_в$, численное значение которого очень близко к B_c, если $T_в > 0$ близко к $T = 0$ ($B_в \approx B_c$ и все остальные численные результаты совпадают для этих двух случаев).

Зависимость B по (45) для цепочечно-теплового распространения имеет, как видно из фиг. 1, принципиально иной вид, так как $\Phi_п$ является функцией градиента температуры. При очень малых p_m обе зависимости (45) и (52) дают практически одинаковые значения B. Это объясняется тем, что при малых p_m диффузионный поток активного центра

P очень мал (практически равен нулю), и поэтому реакция от $T=0$ до $T=T_г$ развивается почти так, как она развивалась бы в условиях самовоспламенения. Поэтому и зависимость n по (23) дает значения, очень близкие к $n_c = n_c(T)$, хотя и превышающие последние. По мере увеличения p_m, т. е. уменьшения ширины зоны реакции, возрастает диффузионный поток активного центра P из областей с его высокой концентрацией и высокой температурой, а это приводит к тому, что зависимость n по (23) дает при сходных температурах значения n, все более увеличенные по сравнению с $n_c = n_c(T)$ в областях с низкой и средней температурой. В соответствии с этим возрастает и $\Phi_ц = Q \cdot n$ по сравнению с Φ_c. Поэтому B по уравнению (45) все более отличается от B по уравнению (52). По мере приближения p_m к предельному значению $(p_m)_п$ зависимости n по (23) приближается к n_s, а $\Phi_ц$ приближается к $(\Phi_ц)_п$. Зависимости n_s и $(\Phi_ц)_п$ были определены Сполдингом [1] (фиг. 2 и 3) путем численного интегрирования уравнений (4) и (5) для пламени разложения гидразина при введении температуры воспламенения. Поэтому, как уже отмечалось выше, все численные результаты, полученные Сполдингом, не будут отличаться от предельных значений и зависимостей, соответствующих точке $П$ на фиг. 1 и определяющих предельное значение параметра $B_п$.

Предельно возможное $(p_m)_п$ — есть наибольшее возможное p_m, при котором еще удовлетворяется условие (14). Та часть зависимости (45), для которой перестает удовлетворяться условие (14) и которая начинается от точки $П$ на фиг. 1, проведена пунктиром. Для всех $p_m > (p_m)_п$ решения (24) $p(T; B)$, выходящие из точки $p=0$, $T=T_г$, не попадают в точку $p=0$, $T=0$:

$$p(T=0; B) = g > 0 \text{ при } p_m > (p_m)_п. \tag{53}$$

Значению $B_п$ отвечает наибольшая возможная скорость тепловыделения при заданных физических константах и параметрах исходной смеси. Рассмотрим состояние, отвечающее точке $П$ на фиг. 1.

Пламя не может распространяться стационарно при состояниях справа от C и справа от $П$, так как для этих состояний не удовлетворяется граничное условие (14). Физически это означало бы, что при начальной температуре значение градиента температуры изменялось бы скачком от $p=0$ до $p=g$ по (53). Это невозможно при малых дозвуковых скоростях распространения пламени.

Ни одно из состояний $B \geqslant B_c$ по (52) не может быть обосновано как устойчивое, и поэтому вводится температура воспламенения, при помощи которой определяется единственное $B_в$, численно очень близкое к B_c. Значение B_c не может быть выбрано из спектра по (52), так как нет ограничений для перехода к $B > B_c$. Но если пламени свойственна тенденция переходить к состояниям с увеличенной скоростью, то состояние, отвечающее точке $П$ по (45), будет устойчивым, поскольку пламя, находившееся, например, в состоянии X, должно было бы переходить в устойчивое состояние, соответствующее точке $П$.

Если же, наоборот, пламени свойственна тенденция распространяться с наименьшей возможной скоростью, то тогда устойчивым будет состояние K, а также и состояние C. Таким образом, зависимость B от p_m по (45) для цепочечно-теплового распространения обеспечивает устойчивое состояние при всевозможных тенденциях, поскольку других состояний при стационарном распространении, кроме определяемых этой зависимостью, быть не может.

Наличие минимума зависимости (45) физически означало бы, что в пределах от B_{min} до $B_п$ каждой скорости пламени отвечают два резко различных состояния, т. е. две различные ширины зоны реакции, две различных скорости тепловыделения, две различных температурных кривых зависимости от координаты и т. д. По-видимому, распространение пла-

мени можно считать процессом самопроизвольным (естественным). Хотя смесь и приходится поджигать, но после отхода от источника зажигания пламя распространяется по горючей смеси самостоятельно, а наблюдаемая на опыте постоянная скорость и соответствующая ей некоторая единственная ширина зоны реакции зависят только от свойств и состояния данной горючей смеси. Распространение пламени есть процесс существенно необратимый. Совершенно очевидно, что степень отклонения процесса от равновесного хода для состояний справа от точки K будет значительно больше, чем для состояний слева от K. Поэтому возрастание энтропии — за вычетом той ее части, которая отвечает изменению при равновесном ходе процесса — будет значительно больше для состояний справа от точки K. Поскольку самопроизвольные (естественные) процессы идут с максимальным возрастанием энтропии, то часть кривой слева от K будет физически нереальной от $B_{\min}$ до $B_{п}$ по сравнению с ее участком справа от K.

Существование минимума (точка K) и максимума (точка M) на зависимости B от p_m по соотношению (45) возможно только в случае, если дискриминат (35) кубического уравнения (33) будет отрицательным. Это возможно тогда, когда скорость зарождения активных центров меньше, чем скорость превращения по второй реакции (см. схему реакции в начале статьи), что будет всегда иметь место при разложении по цепному механизму. Могут быть случаи, когда минимум и максимум располагаются в той части зависимости (45), для которой условие (14) не удовлетворяется. При этом точка Π предшествует точке K : $(p_m)_{п} < (p_m)_{\min}$. Пограничным является случай, когда точки Π и K совпадают: $(p_m)_{п} = (p_m)_{\min}$. Смещение точки Π влево и приближение ее к точке K, а затем и переход ее в положение слева от K происходит по мере понижения температуры горения (по мере уменьшения начальной концентрации вещества A в исходной горючей смеси при разбавлении ее инертным веществом). Принцип определения скорости пламени по состоянию, отвечающему точке Π при наибольшей возможной скорости тепловыделения, когда точка Π располагается справа от точки K (фиг. 1), позволяет объяснить пределы распространения (существования) пламени (концентрационные пределы, по начальной температуре и т. д.).

Точное определение величины скорости пламени $B_{п}$ и всех остальных предельных значений и зависимостей требует численного интегрирования системы уравнений (4) и (5). Однако оказывается, что соотношения (31), (28) и (25), где n взято по (28), дают результаты, настолько близкие к точным (отличие составляет несколько процентов), что можно с успехом пользоваться ими, не прибегая к численному интегрированию.

ВЫВОД ПРИБЛИЖЕННЫХ ФОРМУЛ

Разлагая радикал в соотношении (31) в ряд и ограничиваясь двумя первыми членами, получим для скорости распространения пламени

$$B'_{п} = \frac{\gamma p_m^2 + \delta}{p_m(\alpha p_m^2 + \beta)}. \tag{54}$$

Поскольку $\beta\gamma \gg \alpha\delta$, то можно вместо (41) и (44) написать:

$$L \approx -\left[\frac{\beta}{3\alpha}\right]^2 \text{ и } \frac{b}{a} \approx -\frac{2\beta}{\alpha}. \tag{55}$$

Корень уравнения (33) y_2 (38) определяет точку K на графике фиг. 1, корень y_3 (39) — точку M. Принимая во внимание (55), а также учитывая, что $\varphi \approx 60°$ (40), найдем приближенное значение градиента в точке Π как среднее:

$$p_{п}^2 = y_{ср} = \frac{y_2 + y_3}{2} \approx \sqrt{|L|} - \frac{1}{3}\frac{b}{a} = \frac{\beta}{3\alpha} + \frac{2}{3}\frac{\beta}{\alpha}, \tag{56}$$

откуда

$$p_{\text{п}}^2 = \frac{\beta}{\alpha} \quad \text{и} \quad p_{\text{п}} = \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}. \tag{57}$$

Так как $\delta \ll \gamma p_m^2$, то, используя (57), найдем из (54):

$$B_{\text{п}}^{*} = \frac{\gamma\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}}{\alpha\frac{\beta}{\alpha}+\beta} = \frac{\gamma}{2\beta}\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}. \tag{58}$$

Подставляя сюда обозначения (30), получим окончательно:

$$B_{\text{п}}^{*} = \sqrt{\frac{n_{\text{г}} Q_m D_m}{2cT_{\text{г}}}}. \tag{59}$$

Учитывая обозначения (10), найдем линейную скорость пламени

$$u_0 = \frac{1}{\rho_0}\sqrt{\frac{n_{\text{г}} Q_m \rho_m (D_P)_m}{2cT_{\text{г}}}}. \tag{60}$$

Если не известно значение температуры T_m, то для определения величин, входящих в (60), можно принять приближенно, что $T_m \approx 0.5\ T_{\text{г}}$. Ошибка, вносимая от этого в расчетное значение u_0, составляет 1%.

Найдем приближенное соотношение для определения температуры T_m. Для специального вида функции Φ_c по (51), который характеризуется условием, что $\Phi_c'(T=0)=q$ (при этом $\Phi_c'(T)<q$ в интервале $0<T\leqslant T_{\text{г}}$), в [2] для нижней границы спектра собственных значений уравнения (50) получена формула:

$$B_* c = 2\sqrt{\lambda_0 \Phi_c'(0)}. \tag{61}$$

Приближенно используя эту формулу и полагая при этом, что

$$\Phi_c'(0) = \frac{[\Phi_{\text{ц}}(T_m)]_{\text{п}}}{T_m} \quad \text{и} \quad B_* c p_m = [\Phi_{\text{ц}}(T_m)]_{\text{п}}, \tag{61}$$

получим

$$B_* = \eta p_m, \tag{62}$$

где

$$\eta = \frac{4\lambda_0}{cT_m} = \frac{4D_0}{\varkappa T_m}. \tag{63}$$

Подставляя (62) в уравнение (29), получим при $B_* = B$ и $p_* = p_m$:

$$p_*^4(\alpha - \varepsilon\eta)\eta - p_*^2(\gamma - \beta\eta) - \delta = 0, \tag{64}$$

откуда

$$p_*^2 = \frac{(\gamma - \beta\eta) + \sqrt{(\gamma-\beta\eta)^2 + 4\delta\eta(\alpha - \varepsilon\eta)}}{2\eta(\alpha-\varepsilon\eta)}. \tag{65}$$

Приравнивая p_* по (65) и $p_{\text{п}}$ по (57), можно определить значение температуры $T = T_m$, при которой градиент температуры имеет максимум. Это удобно делать графически.

ПРИМЕРЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Для проверки приближенных соотношений, полученных выше, были проведены численные расчеты на примере пламени распада гидразина, для которого Сполдинг [1] нашел все необходимые значения и зависимости

путем численного интегрирования системы уравнений (4) и (5). Приведем исходные данные, которые были приняты Сполдингом:

$$K_A(T') = Z_A \frac{1}{\mu_p} \rho^2 \exp(-7000 / RT'), \tag{66}$$

$$R(T') = Z_p \frac{n_A}{\mu_A} \rho \mu_p \exp(-66\,000 / RT'), \tag{67}$$

где молекулярные веса $\mu_A = 32$ и $\mu_p = 16$; $h = 1000$ *кал/г*; $Z_A = 10^{13}$ *см³/моль·сек*; $Z_p = 2 \cdot 10^{13}$ *1/сек*; $h(n_{A_0} - n_A) = c(T' - T'_0)$, а $n_{A_0} = 0{,}972$ *г/г* смеси; $\rho_0 = 9{,}15 \cdot 10^{-4}$ *г/см³*; $T'_0 = 300°$ *K*; $T'_г = 1950°$ *K*;

$$n_г = 6{,}72 \cdot 10^{-2} \text{ г/г смеси}; \; n_0 \approx 0; \; c = \text{const};$$

$$\lambda_г = 6{,}7 \cdot 10^{-4} \text{ кал/см·сек °C};$$

$$\frac{\lambda \rho}{c} = D_A \rho^2 = D_p \rho^2 = \frac{\lambda_0 \rho_0}{c} = \text{const}.$$

Эти же данные были использованы для расчетов по приведенным выше формулам. По уравнению (35) был вычислен дискриминат и было установлено, что дискриминат отрицателен. Таким образом было установлено, что для данного конкретного случая зависимость (45) имеет вид, изображенный на фиг. 1. Было вычислено $T_m = 875°$ и $(p_m)_{II} = 1{,}72 \cdot 10^5$ *град/см*. После этого были расчитаны скорости пламени по различным формулам (таблица). Измеренная величина скорости пламени для этих условий, которая приводится в [1], $u_0 = 185$ *см/сек*.

Таблица

Расчетные значения скорости пламени u_0, отнесенной к свежей смеси в *см/сек*

Численное интегрирование по данным Сполдинга [1]	По формуле (31) $T_m = 875°$	По формуле (54) $T_m = 875°$	По формуле (60) $T_m = 825° = \frac{1}{2} T_г$
160	155	148	147

По соотношению (28) была вычислена зависимость концентрации активного центра P от температуры при предельном состоянии (точка II на фиг. 1.) Эта зависимость n_{II} приведена на фиг. 2, где также для сравнения нанесена та же зависимость n_s, найденная численным интегрированием [1]. Как видно, совпадение является вполне удовлетворительным.

В [1] численным интегрированием была рассчитана скорость пламени $u_0 = 11$ *см/сек* для исходной смеси со следующими данными: $T'_0 = 300$°K; $T'_г = 1280°$ K; $n_г = 6{,}08 \cdot 10^{-4}$ *г/г* смеси. Измеренная скорость пламени для этого случая $u_0 = 10$ *см/сек*. Расчет по формуле (60) дает при тех же исходных данных $u_0 = 8{,}6$ *см/сек*.

В расчетах Сполдинга [1] и в настоящих расчетах не учитывался обрыв цепей по третьей реакции из приведенных в начале статьи. Скорость обрыва по [1] определяется формулой:

$$W = Z_0 \frac{\rho^3}{\mu_p \mu_м} n^2, \tag{68}$$

где $Z_0 = 10^{16}$ *см⁶/моль²·сек*. Зная n_{II} (фиг. 2), теперь можно по (68) рассчитать скорость обрыва W для всей области изменения температуры. Учет обрыва изменил бы приведенную на фиг. 2 зависимость n_{II}, которая с учетом обрыва располагалась бы ниже. Если предположить, что вторая реакция является разветвленной:

$$P + A \to 2C + (i + 1) P,$$

где коэффициент разветвления i определяется соотношением:

$$i = \frac{W}{K_A n_A n} = \frac{W}{Qn}, \qquad (69)$$

то можно найти такое i, которое необходимо для того, чтобы скомпенсировать в действительности имеющий место обрыв за счет разветвления так, чтобы все вычисленные без учета обрыва значения и зависимости остались неизменными. Найденное таким способом значение i незначительно изменяется с температурой. Поэтому было вычислено среднее $i_{cp} = 1{,}008$. Это означает, что на каждую тысячу элементарных актов по второй реакции в среднем появляется восемь новых активных центров F. Этот расчет одновременно подтверждает удовлетворительную обоснованность допущения о том, что в данном случае можно пренебречь обрывом при решении исходной системы уравнений, как это и было сделано выше.

КРАТКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О СЛЕДСТВИЯХ, ВЫТЕКАЮЩИХ ИЗ ФОРМУЛЫ ДЛЯ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

Из формулы (60) может быть получена зависимость скорости пламени от давления. Если принять, что температура горения не зависит от давления, то получается, что скорость пламени обратно пропорциональна корню четвертой степени из давления. Формула (60) позволяет находить энергию активации второй реакции по опытной зависимости логарифма скорости пламени от обратной температуры, если концентрацию активного центра n_2 выразить через константу равновесия. Угол наклона этой опытной зависимости при цепочечно-тепловом распространении зависит как от энергии активации, так и от теплового эффекта реакции образования активного центра при температуре горения. Тепловой эффект входит в константу равновесия.

Эти и другие следствия будут изложены в следующей статье.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс цепочечно-теплового распространения пламени с упрощенной схемой цепной реакции разложения и предложен принцип определения скорости пламени по наибольшей возможной скорости тепловыделения.

2. Для вычисления скорости пламени выведены приближенные формулы, которые дают значения, практически совпадающие с результатами численного интегрирования исходной системы уравнений. Численные расчеты по полученным формулам проведены на примерах пламени распада гидразина.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила
[illegible]

ЛИТЕРАТУРА

1. D. B. Spalding, Philos. Trans. Roy. Soc. London, A 249, [illegible], 1956.
2. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов, Бюллетень Моск. гос. ун-та, секция А, 1, вып. 6, 1937.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

М. Г. ШИРМАЗАН и М. Е. ДЯТКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НАПРАВЛЕННЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ

СООБЩЕНИЕ 2. НАПРАВЛЕНИЯ И МАКСИМАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ 5, 6, 7, 8 И 9

В первой части [1] мы рассмотрели вопрос об аналитических выражениях гибридных функций, максимальных значениях и углах между направлениями максимальной концентрации для разных симметрий при координационных числах от 2 до 4. В настоящей работе мы применили тот же метод к гибридным функциям при координационных числах от 5 до 9. Ниже приведены аналитические выражения для гибридных функций, углы между направлениями максимальной концентрации и максимальные значения в направлениях максимальной концентрации.

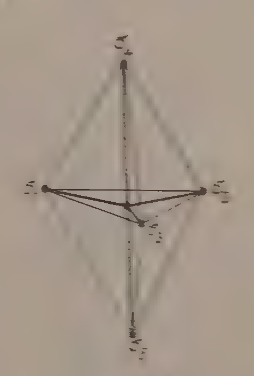
Координационное число 5

Симметрия D_{3h} (фиг. 1)

[illegible]

[illegible]

[illegible]



Гибридизация	Углы между орбитами		ψ		[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
[illegible]	180°	120°	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	180°	120°	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	180°	120°	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	180°	120°	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	180°	120°	[illegible]	[illegible]	[illegible]
$sd_{z^2}d_{x^2}d_{xz}d_{yz}$	180°	110°	2.187	3.489	3.195

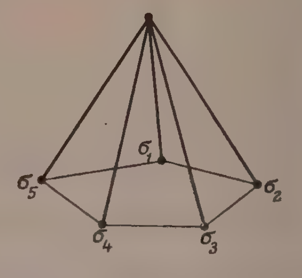
Для координационного числа 5 при электронных конфигурациях d^2sp^2, d^3p^2s, d^4s, d^2sp^2, d^2p^3, d^4p могут осуществляться все рассмотренные нами расположения максимальных значений гибридных орбит (симмет-

Симметрия C_{5v} (фиг. 2)

$\sigma_1 = 0,447a + 0,632б + 0,632г$

$\sigma_{2,5} = 0,447a + 0,195б \pm 0,602в - 0,512г \pm 0,372д$

$\sigma_{3,4} = 0,447a - 0,512б \pm 0,372в + 0,195г - 0,602д$



Гибридизация	Угол между максимальными значениями σ-орбит	M	Δ
$sp_xp_yf_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	60°28′	2,615	4,667
$sd_{xz}d_{yz}d_{x^2-y^2}d_{xy}$	60°	2,429	3,401
$sd_{xz}d_{yz}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	48°43′	2,808	5,224
$sf_{xz^2}f_{yz^2}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	43°51′	2,748	4,334
$p_zp_xp_yd_{xy}d_{x^2-y^2}$	70°02′	2,405	2,957
$p_zd_{xz}d_{yz}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	56°20′	2,424	2,644
$d_{z^2}d_{xz}d_{yz}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	45°52′	2,059	0,495
$p_zd_{xz}d_{yz}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	51°44′	2,934	5,122
$d_{z^2}f_{xz^2}f_{yz^2}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	36°38′	2,329	1,075

рии D_{3h}, C_{4v}, C_{5v}, D_{5h}). При наличии пяти d неспаренных электронов связи должны быть направлены к углам основания пятигранной пирамиды. Однако такая конфигурация является маловероятной вследствие малых значений Δ (0,495) и валентных углов (45° 92′). К такой же невыгодной конфигурации приведет и гибридизация пяти f-валентных электронов.

При гибридизации d^3p^2 Δ отрицательно. Соединение с плоским симметричным расположением пяти связей не найдено.

При гибридизации d^2sp^3, приводящей ко всем рассмотренным расположениям максимальных значений шести валентных орбит, Δ максимально при октаэдрической конфигурации ($sd_{z^2}d_{xy}p_xp_yp_z$ — электронная конфигурация). Сравнение Δ при электронной конфигурации d^2sp^3 с другими гибридизациями с участием s, p, d-атомных функций таких, как d^4sp, d^3sp^2, d^5s, d^3p^3, d^5p, показывает, что Δ при октаэдрическом расположении максимальных конфигураций гибридных орбит превышает значения Δ, отвечающие гибридизациям при других симметриях. Валентные углы при симметрии O_h являются наиболее выгодными. Это может быть причиной наиболее частого осуществления октаэдрической конфигурации.

Максимальные значения гибридных функций при симметрии D_{3h} и D_{3d} одинаковы. При этих гибридизациях не может быть сделан выбор в пользу той или иной симметрии. Определение максимальных значений гибридных функций и направлений максимальных концентраций показывает, что, как правило, гибридизации, отвечающие симметриям D_{3h} и D_{3d}, не особенно выгодны. Максимальные значения гибридных функций при гибридизациях d^3sp^2 и d^5s, отвечающих симметрии C_{3v}, не равноценны, но различие их невелико.

При координационном числе 7 при электронной конфигурации d^3sp^3 Δ максимально при симметрии D_{5h} (электронная конфигурация $sd_{z^2}p_zp_xp_yd_{x^2-y^2}d_{xy}$). Валентные углы при такой гибридизации более благоприятны, чем при

Симметрия C_{4v} (фиг. 3)

а) $\sigma_{1,2} = \frac{1}{2}(а + в \pm г \pm д)$

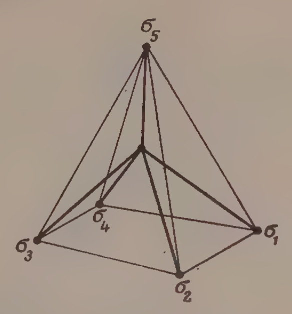
$\sigma_{3,4} = \frac{1}{2}(а - в \pm г \mp д)$

$\sigma_5 = б$

в) $\sigma_{1,2} = \frac{1}{2\sqrt{2}}а - \frac{1}{2\sqrt{2}}б + \frac{1}{2}в \pm \frac{1}{2}г \pm \frac{1}{2}д$

$\sigma_{3,4} = \frac{1}{2\sqrt{2}}а - \frac{1}{2\sqrt{2}}б - \frac{1}{2}в \pm \frac{1}{2}г \mp \frac{1}{2}д$

$\sigma_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(а + б)$



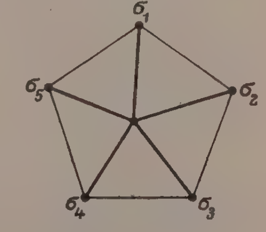
Гибридизация	Углы между орбитами		M		Δ
	$\sigma_5\sigma_1$; $\sigma_5\sigma_2$; $\sigma_5\sigma_4$; $\sigma_5\sigma_3$	$\sigma_1\sigma_2$; $\sigma_2\sigma_3$ $\sigma_3\sigma_4$; $\sigma_4\sigma_1$	σ_5	σ_1, σ_2 σ_3, σ_4	
$sp_zd_{xy}p_xp_y$	а) 108°06′	84,28′	1,932	2,504	3,816
	в) 90°	90°	1,732	2,693	4,372
$sp_zd_{xy}d_{xz}d_{yz}$	а) 120°03′	75°28′	1,932	2,07	1,672
	в) 125°16′	70°31′	1,732	2,436	2,936
$sd_{z^2}d_{xy}p_xp_y$	а) 90°	90°	2,288	2,941	5,416
	в) 90°	90°	2,236	2,693	4,372
$sd_{z^2}d_{xy}d_{xz}d_{yz}$	а) 115°55′	78°58′	2,288	2,422	2,932
	в) 125°16′	71°31′	2,236	2,436	2,936
$sp_zd_{xy}f_{xz^2}f_{yz^2}$	а) 151°10′	39°52′	1,932	2,684	3,538
	в) 90°	90°	1,732	2,614	3,058
$sp_zd_{xy}f_{x(x^2-y^2)}f_{y(x^2-y^2)}$	а) 142°20′	51°12′	1,932	1,537	—0,770
	в) 90°	90°	1,732	2,571	3,166
$sp_zf_{xyz}p_xp_y$	а) 115°03′	79°40′	1,932	1,889	1,320
	в) 119°30′	75°58′	1,732	2,522	3,652
$sp_zf_{xyz}d_{xz}d_{yz}$	а) 127°29′	68°10′	1,932	2,058	1,588
	в) 130°	65°35′	1,732	2,815	4,416
$sp_zf_{xyz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	а) 98°20′	88°46′	1,932	1,941	0,530
	в) 136°10′	58°38′	1,732	2,658	3,198
$sp_zf_{xyz}f_{x(x^2-y^2)}f_{y(x^2-y^2)}$	а) 115°40′	79°10′	1,932	2,395	2,626
	в) 111°37′	82°10′	1,732	2,504	2,862
$sd_{z^2}d_{xy}f_{xz^2}f_{yz^2}$	а) 90°	90°	2,288	2,863	4,106
	в) 90°	90°	2,236	2,614	3,058
$sd_{z^2}d_{xy}f_{x(x^2-y^2)}f_{y(x^2-y^2)}$	а) 90°	90°	2,288	3,196	5,718
	в) 90°	90°	2,236	2,571	3,166
$sd_{z^2}f_{xyz}p_xp_y$	а) 117°56′	77°18′	2,288	2,507	3,644
	в) 119°30′	75°58′	2,236	2,522	3,652
$sd_{z^2}f_{xyz}d_{xz}d_{yz}$	а) 129°40′	65°56′	2,288	2,580	3,528
	в) 130°	65°35′	2,236	2,815	4,416
$p_zd_{z^2}d_{xy}p_xp_y$	а) 96°21′	89°18′	2,806	2,628	3,950
	в) 105°40′	85°48′	2,236	2,310	2,108

Симметрия D_{5h} (фиг. 4)

$\sigma_1 = 0,447а + 0,632б + 0,632г$

$\sigma_{2,5} = 0,447а + 0,195б \pm 0,602в - 0,512г \pm 0,372д$

$\sigma_{3,4} = 0,447а - 0,512б \pm 0,372в + 0,195г - 0,602д$



Гибридизация	Угол между максимальными значениями σ-орбит	M	Δ
$sp_xp_yd_{x^2-y^2}d_{xy}$	72°	2,768	5,504
$sf_{xz^2}f_{yz^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}$	72°	2,697	4,151

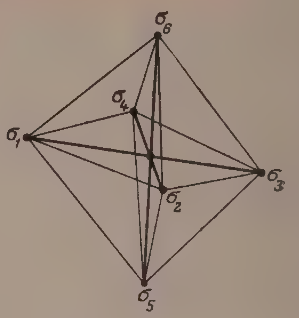
Координационное число 6

Симметрия O_h (фиг. 5)

$$\sigma_{1,3} = \frac{1}{\sqrt{6}} a + \frac{1}{\sqrt{3}} б \pm \frac{1}{\sqrt{2}} г$$

$$\sigma_{2,4} = \frac{1}{\sqrt{6}} a - \frac{1}{\sqrt{12}} б + \frac{1}{2} в \pm \frac{1}{\sqrt{2}} д$$

$$\sigma_{5,6} = \frac{1}{\sqrt{6}} a - \frac{1}{\sqrt{12}} б - \frac{1}{2} в \pm \frac{1}{\sqrt{2}} е$$



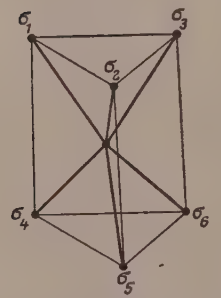
Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений σ-орбит	M	Δ
$sd_{z^2}d_{xy}p_zp_xp_y$	90°	2,924	7,176

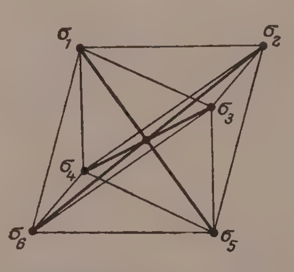
Симметрия D_{3h} и D_{3d} (фиг. 6, 7)

$$\sigma_{1,4} = \frac{1}{\sqrt{6}} a \pm \frac{1}{\sqrt{6}} б + \frac{1}{\sqrt{3}} в \pm \frac{1}{\sqrt{3}} д$$

$$\sigma_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{6}} a + \frac{1}{\sqrt{6}} б - \frac{1}{\sqrt{12}} в - \frac{1}{\sqrt{12}} д \pm \frac{1}{2} г \pm \frac{1}{2} е$$

$$\sigma_{5,6} = \frac{1}{\sqrt{6}} a - \frac{1}{\sqrt{6}} б - \frac{1}{\sqrt{12}} в + \frac{1}{\sqrt{12}} д \pm \frac{1}{2} г \mp \frac{1}{2} е$$





Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений σ-орбит	M	Δ
$sp_zp_xp_yd_{xz}d_{yz}$	78°43′	2,737	6,354
$sp_zd_{xy}d_{x^2-y^2}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	94°36′	2,714	5,736
$sp_zf_{xz^2}f_{yz^2}d_{xz}d_{yz}$	57°23′	3,306	8,770
$sf_{z^3}p_xp_yd_{xz}d_{yz}$	46°57′	2,233	2,416
$sf_{z^3}f_{xz^2}f_{yz^2}d_{xz}d_{yz}$	44°28′	3,040	6,260
$sf_{z^3}d_{xy}d_{x^2-y^2}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	96°23′	1,883	—0,164
$d_{z^2}p_zp_xp_yd_{xz}d_{yz}$	57°56′	2,666	4,692
$d_{z^2}p_zd_{xy}d_{x^2-y^2}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	79°52′	2,341	2,262
$d_{z^2}p_zf_{xz^2}f_{yz^2}d_{xz}d_{yz}$	32°12′	3,164	6,682
$d_{z^2}f_{z^3}p_xp_yd_{xz}d_{yz}$	33°02′	2,530	2,962
$d_{z^2}f_{z^3}f_{xz^2}f_{yz^2}d_{xz}d_{yz}$	39°30′	3,060	5,144
$d_{z^2}f_{z^3}d_{x^2-y^2}d_{xy}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	105°32′	2,644	3,166
$sp_zd_{x^2-y^2}d_{xy}d_{xz}d_{yz}$	85°44′	2,622	5,256
$d_{z^2}p_zd_{x^2-y^2}d_{xy}d_{xz}d_{yz}$	61°52′	2,461	3,054

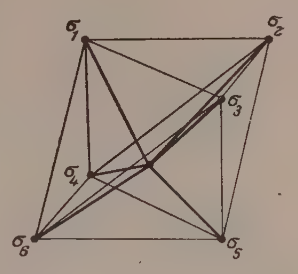
Последние две гибридизации отвечают только симметрии D_{3h}.

Симметрия C_{3v} (фиг. 8)

$$\sigma_{1,4} = \frac{1}{\sqrt{6}}\,а \pm \frac{1}{\sqrt{6}}\,б + \frac{1}{\sqrt{3}}\,в \pm \frac{1}{\sqrt{3}}\,д$$

$$\sigma_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{6}}\,а + \frac{1}{\sqrt{6}}\,б - \frac{1}{\sqrt{12}}\,в - \frac{1}{\sqrt{12}}\,д \pm \frac{1}{2}\,г \pm \frac{1}{2}\,е$$

$$\sigma_{5,6} = \frac{1}{\sqrt{6}}\,а - \frac{1}{\sqrt{6}}\,б - \frac{1}{\sqrt{12}}\,в + \frac{1}{\sqrt{12}}\,д \pm \frac{1}{2}\,г \mp \frac{1}{2}\,е$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений орбит		M		Δ
	$\sigma_1\,\sigma_2$; $\sigma_2\,\sigma_3$; $\sigma_3\,\sigma_1$	$\sigma_4\,\sigma_5$; $\sigma_6\,\sigma_4$; $\sigma_5\,\sigma_6$	$\sigma_1 - \sigma_3$	$\sigma_4 - \sigma_6$	
$sd_{z^2}d_{xz}d_{yz}p_xp_y$	64°26′	103°48′	2,502	2,383	4,083
$sd_{z^2}d_{xz}d_{yz}d_{xy}d_{x^2-y^2}$	70°34′	81°52′	2,320	2,030	2,070

Координационное число 7

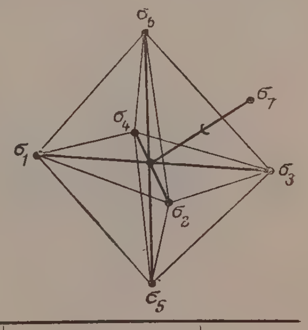
Симметрия C_{3V} (фиг. 9)

$$\sigma_{1,6} = \frac{1}{\sqrt{6}}\,а \pm \frac{1}{\sqrt{6}}\,б + \frac{1}{\sqrt{3}}\,г \pm \frac{1}{\sqrt{3}}\,е$$

$$\sigma_{2,5} = \frac{1}{\sqrt{6}}\,а + \frac{1}{\sqrt{6}}\,б - \frac{1}{2\sqrt{3}}\,г - \frac{1}{2\sqrt{3}}\,е \mp \frac{1}{2}\,д \mp \frac{1}{2}\,ж$$

$$\sigma_{3,4} = \frac{1}{\sqrt{6}}\,а - \frac{1}{\sqrt{6}}\,б - \frac{1}{2\sqrt{3}}\,г + \frac{1}{2\sqrt{3}}\,е \mp \frac{1}{2}\,д \pm \frac{1}{2}\,ж$$

$$\sigma_7 = в$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений σ-орбит		M		Δ
	$\sigma_1\,\sigma_2$	$\sigma_1\,\sigma_7$	$\sigma_1 - \sigma_6$	σ_7	
$sp_zd_{z^2}p_xp_yd_{xz}d_{yz}$	78°43′	47°05′	2,737	2,236	6,354
$sp_zd_{z^2}d_{xz}d_{yz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	57°23′	33°40′	3,306	2,236	8,770
$sp_zd_{z^2}d_{xy}d_{x^2-y^2}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	94°36′	58°04′	2,714	2,236	5,736
$sp_zf_{z^3}p_xp_yd_{xz}d_{yz}$	а) 78°43′	47°05′	2,737	2,646	6,354
	в) 46°57′	27°23′	2,233	1,732	2,416
$sp_zf_{z^3}d_{xz}d_{yz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	а) 57°23′	33°40′	3,306	2,646	8,770
	в) 44°28′	25°54′	3,040	1,732	6,260
$sp_zf_{z^3}d_{xy}d_{x^2-y^2}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	а) 94°36′	58°04′	2,714	2,646	5,736
	в) 96°23′	59°25′	1,883	1,732	—0,164
$p_zd_{z^2}f_{z^3}p_xp_yd_{xz}d_{yz}$	а) 57°56′	34°	2,666	2,646	4,692
	в) 33°02′	19°13′	2,530	1,732	2,962
$p_zd_{z^2}f_{z^3}d_{xz}d_{yz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	а) 32°12′	18°40′	3,164	2,646	6,682
	в) 39°30′	22°58′	3,060	1,732	5,144
$p_zd_{z_2}f_{z^3}d_{xy}d_{x^2-y^2}f_{z(x^2-y^2)}f_{xyz}$	а) 79°52′	47°49′	2,341	2,646	2,262
	в) 105°32′	66°50′	2,644	1,732	3,166
$sp_zd_{z^3}d_{xz}d\ \ d_{xy}d_{x^2-y^2}$	85°54′	51°50′	2,622	2,236	5,256

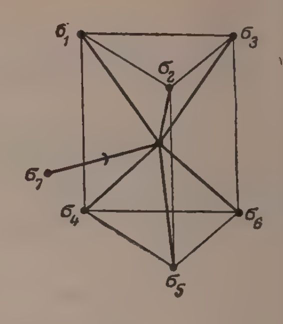
Симметрия C_{2v} (фиг. 10)

$$\sigma_{1,6} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\,a + \frac{1}{2\sqrt{2}}\,б + \frac{1}{2}\,г \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}\,д \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}\,е \pm \frac{1}{2}\,ж$$

$$\sigma_{3,4} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\,a + \frac{1}{2\sqrt{2}}\,б - \frac{1}{2}\,г \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}\,д \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}\,е \mp \frac{1}{2}\,ж$$

$$\sigma_{2,5} = \frac{1}{2}\,a - \frac{1}{2}\,б \pm \frac{1}{2}\,д \mp \frac{1}{2}\,е$$

$$\sigma_7 = в$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимального значения орбит					M			Δ
	$\sigma_1\ \sigma_4$; $\sigma_3\ \sigma_6$	$\sigma_1\ \sigma_3$	$\sigma_2\ \sigma_7$; $\sigma_5\ \sigma_7$;	$\sigma_2\ \sigma_5$	$\sigma_1\ \sigma_2$; $\sigma_3\ \sigma_2$; $\sigma_4\ \sigma_5$;	σ_1, σ_3; σ_4, σ_6;	σ_2, σ_5	σ_7	
$sp_zd_{z^2}d_{xy}p_xd_{xz}p_y$	83°50′	74°77′	105°	90°	80°20′	2,731	2,693	2,236	6,242
$sp_zd_{z^2}d_{xy}p_xd_{xz}d_{yz}$	72°14′	66°02′	135°	90°	88°02′	2,833	2,692	2,236	6,446
$p_zd_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}p_xd_{xz}p_y$	68°10′	53°22′	129°44′	100°32′	90°48′	2,358	2,240	1,936	2,608
$sp_zd_{z^2}d_{xy}p_xf_{xz^2}f_{yz^2}$	49°30′	48°30′	95°06′	169°48′	69°49′	2,847	2,214	2,236	2,954

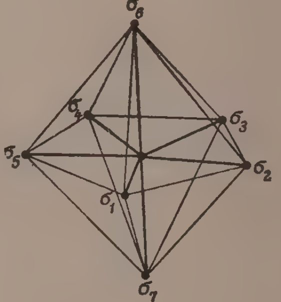
Симметрия D_{5h} (фиг. 11)

$$\sigma_1 = 0{,}316a - 0{,}316б + 0{,}632г + 0{,}632е$$

$$\sigma_{2,5} = 0{,}316a - 0{,}316б + 0{,}195г - 0{,}512е \pm 0{,}602д \pm 0{,}372ж$$

$$\sigma_{3,4} = 0{,}316a - 0{,}316б - 0{,}512г + 0{,}195е \pm 0{,}372д \pm 0{,}602ж$$

$$\sigma_{6,7} = \frac{1}{2}\,a + \frac{1}{2}\,б \pm \frac{1}{\sqrt{2}}\,з$$



Гибридизация	Углы между максимальными значениями σ-орбит		M		Δ
	в экваториальной плоскости	$\sigma_6\ \sigma_7$	$\sigma_1 - \sigma_5$	$\sigma_6\ \sigma_7$	
$sd_{z^2}p_zp_xp_yd_{x^2-y^2}d_{xy}$	72°	180°	2,990	2,842	8,330
$sd_{z^2}p_zf_{xz^2}f_{yz^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}$	72°	180°	2,919	2,842	6,977
$sd_{z^2}f_{z^3}p_xp_yd_{x^2-y^2}d_{xy}$	72°	180°	2,990	3,489	8,710
$sd_{z^2}f_{z^3}f_{xz^2}f_{yz^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}$	72°	180°	2,919	3,489	7,357

других конфигурациях. Рассмотрение различных гибридизаций, соответствующих симметрии C_{3v}, показывает, что для большинства из рассмотренных случаев углы между направлениями максимальных значений гибридных функций малы. Для рассмотренных конфигураций при данной симметрии Δ, как правило, больше при расчете максимальных значений гибридных функций по варианту a. Редкое осуществление конфигурации с семью валентными орбитами может быть, по-видимому, объяснено невыгодными валентными углами.

Координационное число 8

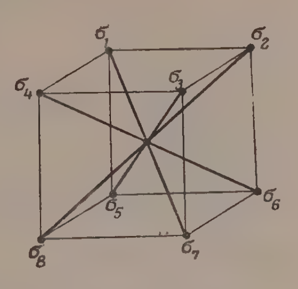
Симметрия 0_h (фиг. 12)

$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{8}}(а \pm б \pm в + г + д \pm е + ж \pm з)$$

$$\sigma_{3,4} = \frac{1}{\sqrt{8}}(а \pm б \mp в - г + д \mp е - ж \pm з)$$

$$\sigma_{5,6} = \frac{1}{\sqrt{8}}(а \mp б \pm в + г - д \mp е - ж \pm з)$$

$$\sigma_{7,8} = \frac{1}{\sqrt{8}}(а \mp б \mp в - г - д \pm е + ж \pm з)$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений σ-орбит	M	Δ
$sf_{xyz}p_xp_yp_zd_{xz}d_{yz}d_{xy}$	70°31′	3,480	13,864

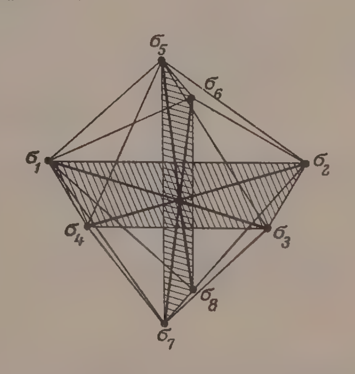
Симметрия $V_d(D_{2d})$ (фиг. 13)

$$\sigma_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{8}}(а + б + в + г \pm д \pm е \pm ж \pm з)$$

$$\sigma_{3,4} = \frac{1}{\sqrt{8}}(а - б - в + г \pm д \pm е \mp ж \mp з)$$

$$\sigma_{5,6} = \frac{1}{\sqrt{8}}(а \pm б \mp в - г + д - е \mp ж \pm з)$$

$$\sigma_{7,8} = \frac{1}{\sqrt{8}}(а \pm б \mp в - г - д + е \pm ж \mp з)$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений σ-орбит			M		Δ
	$\sigma_1\ \sigma_2$	$\sigma_3\ \sigma_4$	$\sigma_1\ \sigma_4$	$\sigma_1\ \sigma_2$ $\sigma_5\ \sigma_7$	$\sigma_3\ \sigma_4$ $\sigma_6\ \sigma_8$	
$sd_{z^2}p_zd_{xy}p_xp_yd_{xz}d_{yz}$	82°36′	130°	73°42′	2,917	2,884	8,964
$sd_{z^2}p_zd_{xy}d_{xz}d_{yz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	63°24′	84°12′	106°12	3,153	2,771	8,458
$sd_{z^2}p_zf_{z^3}d_{xz}d_{yz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	44°12′	92°04′	111°52′	3,778	2,583	9,496
$sf_{xyz}p_zd_{xy}d_{xz}d_{yz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	81°08′	81°08′	98°52′	3,639	3,639	14,138
$d_{z^2}f_{xyz}p_zd_{xy}p_xp_yd_{xz}d_{yz}$	72°06′	72°06′	107°54′	3,200	3,200	10,388
$d_{z^2}f_{xyz}p_zd_{xy}d_{xy}d_{yz}f_{xz^2}f_{yz^2}$	94°26′	94°26′	85°34′	3,622	3,622	12,766

При координационном числе 8 симметрии O_h и D_{3h} (октаэдрическое расположение σ-орбит и конфигурация в виде трехгранной призмы с двумя лишними атомами над центрами треугольных граней) не могут быть осуществлены без участия f-электронов.

При гибридизации fd^3sp^3, возможной при всех рассмотренных симметриях, Δ максимально при $sf_{xyz}p_xp_yp_zd_{xz}d_{yz}d_{xy}$ электронной конфигурации (симметрия 0_h). Гибридизация fd^3sp^3 в случае симметрии V_d (D_{2d}) сводится к кубическому расположению максимальных концентраций гибридных орбит.

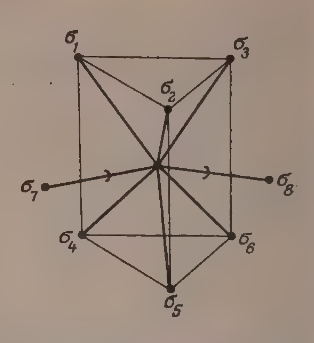
Симметрия C_{2v} (фиг. 14)

$$\sigma_{1,4} = \frac{1}{\sqrt{2}} в \pm \frac{1}{2} ж \mp \frac{1}{2} з$$

$$\sigma_{2,3} = \frac{1}{2} а \pm \frac{1}{2} г \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} д \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} е + \frac{1}{2\sqrt{2}} ж + \frac{1}{2\sqrt{2}} з$$

$$\sigma_{5,6} = \frac{1}{2} а \mp \frac{1}{2} г \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} д \pm \frac{1}{2\sqrt{2}} е - \frac{1}{2\sqrt{2}} ж - \frac{1}{2\sqrt{2}} з$$

$$\sigma_{7,8} = \frac{1}{\sqrt{2}} б \pm \frac{1}{2} д \mp \frac{1}{2} е$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений σ-орбит			M			Δ
	$\sigma_1\ \sigma_4$	$\sigma_6\ \sigma_8$	$\sigma_2\ \sigma_3$; $\sigma_3\ \sigma_5$; $\sigma_5\ \sigma_6$; $\sigma_6\ \sigma_2$;	$\sigma_1\ \sigma_4$	$\sigma_2\ \sigma_3$ $\sigma_5\ \sigma_6$	$\sigma_7\ \sigma_8$	
$sp_zd_{z^2}d_{xy}p_xd_{xz}p_yd_{yz}$	53°30′	84°36′	78°28′	2,269	2,824	2,452	6,498
$sd_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}p_xd_{xz}p_yd_{yz}$	53°30′	133°32′	78°28′	2,269	2,824	2,677	6,744
$p_zd_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}p_xd_{xz}p_yd_{yz}$	53°30′	133°32′	71°10′	2,269	2,765	2,677	5,776
$sp_zd_{z^2}f_{xyz}p_xd_{xz}p_yd_{yz}$	53°30′	84°36′	69°42′	2,269	3,107	2,452	7,594
$sd_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}d_{xz}f_{xz^2}d_{yz}f_{yz^2}$	52°38′	83°16′	53°38′	2,969	2,861	2,531	7,002

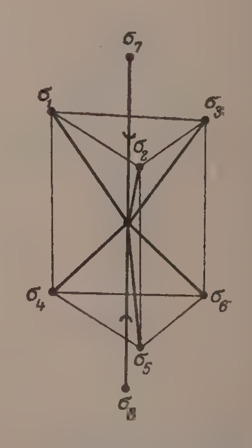
Симметрия D_{3h} (фиг. 15)

$$\sigma_{1,4} = \frac{1}{2\sqrt{3}} а - \frac{1}{2\sqrt{3}} б \pm \frac{1}{2\sqrt{3}} в \mp \frac{1}{2\sqrt{3}} г + \frac{1}{\sqrt{3}} д \pm \frac{1}{\sqrt{3}} ж$$

$$\sigma_{2,3} = \frac{1}{2\sqrt{3}} а - \frac{1}{2\sqrt{3}} б + \frac{1}{2\sqrt{3}} в - \frac{1}{2\sqrt{3}} г - \frac{1}{2\sqrt{3}} д - \frac{1}{2\sqrt{3}} ж \pm$$
$$\pm \frac{1}{2} е \pm \frac{1}{2} з$$

$$\sigma_{5,6} = \frac{1}{2\sqrt{3}} а - \frac{1}{2\sqrt{3}} б - \frac{1}{2\sqrt{3}} в + \frac{1}{2\sqrt{3}} г - \frac{1}{2\sqrt{3}} д + \frac{1}{2\sqrt{3}} ж \pm$$
$$\pm \frac{1}{2} е \mp \frac{1}{2} з$$

$$\sigma_{7,8} = \frac{1}{2}(а + б \pm в \pm г)$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений σ-орбит			M		Δ
	$\sigma_1\ \sigma_2$	$\sigma_1\ \sigma_7$	$\sigma_7\ \sigma_8$	$\sigma_1 - \sigma_6$	$\sigma_7\ \sigma_8$	
$sp_zd_{z^2}f_{z^3}p_xp_yd_{xz}d_{yz}$	97°24′	60°11′	180°	2,789	3,807	9,398
$sd_{z^2}p_zf_{z^3}f_{xz^2}f_{yz^2}d_{xz}d_{yz}$	72°42′	43°12′	180°	2,734	3,807	8,070

Орбиты при симметрии Vd в общем случае неэквивалентны. Однако полученные нами результаты показывают, что при участии в гибридизации атомной функции f_{xyz} орбиты становятся равноценными, и величина Δ при этом значительно возрастает. Валентные углы, особенно при сим

Координационное число 9

Симметрия D_{3h} (фиг. 16)

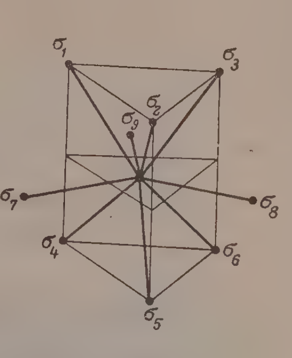
$$\sigma_{1,4} = \frac{1}{2\sqrt{3}}а + \frac{1}{2\sqrt{3}}б \pm \frac{1}{\sqrt{6}}в + \frac{1}{\sqrt{6}}г + \frac{1}{\sqrt{6}}е \pm \frac{1}{\sqrt{3}}з$$

$$\sigma_{2,3} = \frac{1}{2\sqrt{3}}а + \frac{1}{2\sqrt{3}}б + \frac{1}{\sqrt{6}}в - \frac{1}{2\sqrt{6}}г - \frac{1}{2\sqrt{6}}е - \frac{1}{2\sqrt{3}}з \pm$$
$$\pm \frac{1}{2\sqrt{2}}д \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}ж \pm \frac{1}{2}и$$

$$\sigma_{5,6} = \frac{1}{2\sqrt{3}}а \pm \frac{1}{2\sqrt{3}}б - \frac{1}{\sqrt{6}}в - \frac{1}{2\sqrt{6}}г - \frac{1}{2\sqrt{6}}е + \frac{1}{2\sqrt{3}}з \pm$$
$$\pm \frac{1}{2\sqrt{2}}д \pm \frac{1}{2\sqrt{2}}ж \mp \frac{1}{2}и$$

$$\sigma_7 = \frac{1}{\sqrt{6}}а - \frac{1}{\sqrt{6}}б + \frac{1}{\sqrt{3}}г - \frac{1}{\sqrt{3}}е$$

$$\sigma_{8,9} = \frac{1}{\sqrt{6}}а - \frac{1}{\sqrt{6}}б - \frac{1}{2\sqrt{3}}г + \frac{1}{2\sqrt{3}}е \pm \frac{1}{2}д \mp \frac{1}{2}ж$$



Гибридизация	Углы между направлениями максимальных значений σ-орбит			M		Δ
	$\sigma_1\ \sigma_2$	$\sigma_7\ \sigma_8$	$\sigma\ \ \sigma_7$	$\sigma_1 - \sigma_8$	$\sigma_7 - \sigma_9$	
$sd_{z^2}p_zp_xp_yd_{x^2-y^2}d_{xy}d_{xz}d_{yz}$	66°50′	120°	78°03’	2,747	2,982	9,252
$sd_{z^2}p_zp_xp_yf_{xz^2}f_{yz^2}d_{xz}d_{yz}$	56°10′	120°	90°	3,547	2,800	12,916
$sd_{z^2}f_{z^3}p_xp_yf_{xz^2}f_{yz^2}d_{xz}d_{yz}$	45°08′	120°	90°	3,323	2,800	10,658
$sd_{z^2}f_{z^3}p_xp_yd_{x^2-y^2}d_{xy}d_{xz}d_{yz}$	34°16′	120°	86°30	2,510	2,982	6,916

метриях D_{3h} и C_{2v}, невелики. По-видимому, в этом заключается причина редкого осуществления конфигурации с координационным числом 8.

При координационном числе девять Δ значительно для всех разобранных случаев. Замена атомной функции P_z на f_{z^3}, сильно сконцентрированную по оси z, приводит к уменьшению величины валентных углов.

ВЫВОДЫ

1. Получены аналитические выражения для гибридных функций при координационных числах от 5 до 9 и симметриях D_{3h}, C_{5v}, C_{4v}, D_{5h}, O_h, C_{3v}, C_{2v}, Vd, найдены углы между направлениями максимальной концентрации и максимальные значения.

2. Показана невыгодность гибридизации, отвечающей симметрии D_{5h} при координационном числе 5, и гибридизации пяти d-электронов, приводящей к симметрии C_{5v}.

3. При гибридизации d^2sp^3 наиболее выгодна симметрия O_h.

4. При гибридизациях 7 электронов все гибридизации приводят к невыгодным малым углам между направлениями связей.

5. Отдельные гибридные орбиты при координационном числе 8 и симметрии V_d неэквивалентны.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР и Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило 8.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Ширмазан и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1553.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

К. А. АНДРИАНОВ, А. А. ЖДАНОВ и Э. З. АСНОВИЧ

ПОЛИАЛЮМОФЕНИЛСИЛОКСАНЫ — НЕПЛАВКИЕ, НО РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Синтетические полимеры — полиорганоалюмосилоксаны, содержащие в цепях молекул атомы кремния, кислорода и алюминия, известны с 1947 г. [1]. Эти полимеры были получены действием металлического алюминия на кремнеорганические полимеры, содержащие гидроксильные группы у атомов кремния. Позже было показано [2], что триэтилгидроксисилан также реагирует при нагревании с алюминием с образованием трис-(триэтилсилокси)алюминия. Описан метод получения полиорганоалюмосилоксанов совместным гидролизом алкил-(арил)хлорсиланов или алкил-(арил)алкоксисиланов с треххлористым алюминием. Полиорганоалюмосилоксаны получены также реакцией обменного разложения продуктов гидролиза указанных соединений солями алюминия [3].

В настоящей работе изучен новый синтетический полимер — полиалюмофенилсилоксан, который был получен как реакцией обменного разложения фенилнатрийоксидигидроксисилана сернокислым алюминием, так и согидролизом фенилтрихлорсилана с сернокислым алюминием. Синтез полиалюмофенилсилоксана был осуществлен реакцией обмена по следующей схеме:

$$3C_6H_5Si(OH)_2ONa + 0{,}5\,Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{H_2O} [C_6H_5Si(OH)_2O]_3Al + 1{,}5\,Na_2SO_4$$

или совместным гидролизом в щелочной среде:

$$3C_6H_5SiCl_3 + 12\,NaOH + 0{,}5\,Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{H_2O} [C_6H_5Si(OH)_2O]_3Al + 9NaCl + 1{,}5Na_2SO_4.$$

Дальнейшая реакция может развиваться также между алюмосилоксаном и фенилтригидроксисиланом, который получается в результате гидролиза фенилнатрийоксидигидроксисилана

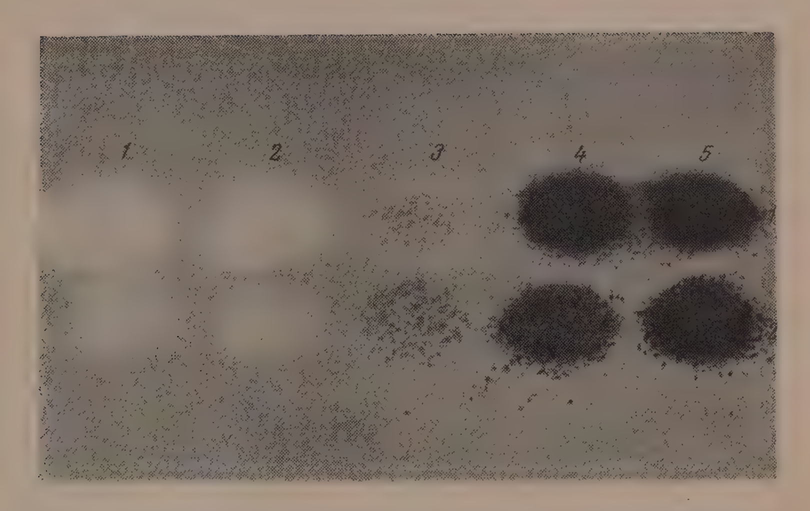
$$C_6H_5Si(OH)_2ONa + H_2O \rightleftarrows C_6H_5Si(OH)_3 + NaOH.$$

$$[C_6H_5Si(OH)_2O]_3Al + C_6H_5Si(OH)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow [C_6H_5-Si(OH)_2O]_2Al-O-\underset{OH}{\overset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{OH}{\overset{C_6H_5}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-OH + H_2O \text{ и т. д.}$$

Одновременно с этой реакцией образующиеся продукты конденсируются за счет гидроксильных групп в полимеры. В результате этих реакций соотношение между кремнием и алюминием в конечном продукте может изменяться в зависимости от взятых для реакции исходных веществ.

Для изучения свойств полимеров был взят полиалюмофенилсилоксан, полученный реакцией обменного разложения, с отношением чисел атомов кремния к алюминию в полимере, равным 4. Этот полимер пред-



Фиг. 1. Изменение полиалюмофенилсилоксана (I); полиалюмоэтилсилоксана (II) от нагревания:

1 — исходные полимеры; *2—5* — полимеры после испытания: *2* — 200°, 10 час.; *3* — 300°, 15 мин.; *4* — 400°, 15 мин. *5* — 500°, 15 мин.

ставлял собой бесцветное, прозрачное, твердое, но хрупкое вещество; он легко растворялся в бензоле, толуоле этиловом спирте, ацетоне, бензиловом спирте, циклогексаноне, целлозольве, хлорбензоле и четыреххлористом углероде, но не растворялся в петролейном эфире и уайт-спирите. Растворы полиалюмофенилсилоксана, нанесенные на поверхность, после испарения растворителя при комнатной температуре образуют твердые, прозрачные, хрупкие пленки, которые сохраняют хорошую растворимость в толуоле и других растворителях, но не плавятся при различных температурах, вплоть до 500°. Из фиг. 1 видно, что полиалюмофенилсилоксан при нагревании не расплавился и сохранился в таком же измельченном состоянии, как и до опыта. Попытка сплавить полиалюмофенилсилоксан, полностью освобожденный от растворителя, при температуре 210° и удельном давлении 400 *кг/см*^{2}, не привела к желаемому результату. Спрессованный образец легко рассыпался опять в порошок.

Таблица 1

Растворимость полиалюмофенилсилоксана (в процентах)

Температура нагревания полимера в °С	Время нагрева полимера в часах	Растворители			
		толуол	этанол	ацетон	хлорбензол
150	10	100	100	100	100
200	2	11	100	100	47
200	4	4	91	100	7
200	10	Не растворим	Не растворим	2	Не растворим
300	0,25	2	31	85	5
400	0,25	Не растворим	2	3	Не растворим
500	0,25	«	Не растворим	Не растворим	»

В табл. 1 показана растворимость полиалюмофенилсилоксана в процентах после нагревания его при различных температурах.

Из табл. 1 видно, что неплавкий полиалюмофенилсилоксан полностью сохраняет растворимость в указанных растворителях даже после десятичасового нагревания при 150°.

Самым лучшим растворителем для полиалюмофенилсилоксана является ацетон, который полностью растворяет полимер после действия на него 200° в течение 4 час. Действие 300° в течение 15 мин. снижает растворимость полимера в ацетоне до 85%. Перестает растворяться полимер только после длительного действия на него 200° и кратковременного действия высокой температуры (400 и 500°).

Опыты показывают, что при прогревании полимера в течение 10 час. при 150° проходит конденсация за счет гидроксильных групп, содержание которых уменьшается с 5,53 до 2,7%, однако растворимость полимера при этом сохраняется. Следовательно, этот процесс не приводит к образованию полимера с пространственной структурой молекул. При действии на полимер более высоких температур (200—500°) он постепенно теряет растворимость в органических растворителях. Это связано с превращением полимера в трехмер. Как видно из опытов, образование пространственных молекул у полиалюмофенилсилоксана проходит быстро при 400—500°. Вероятно, при действии на полимер высоких температур идет реакция перестройки цепей с разрывом силоксановых и алюмосилоксановых связей циклических продуктов и превращение их в пространственные структуры.

Фракционированием исходного полиалюмофенилсилоксана методом дробного осаждения было выделено 4 фракции полимера, которые представляли собой твердые, хрупкие продукты. Результаты химического

анализа * полиалюмофенилсилоксана и его фракций приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что все фракции содержат в своем составе углерод, водород, кремний, алюминий и гидроксильные группы в одинаковом количестве с исходным полимером.

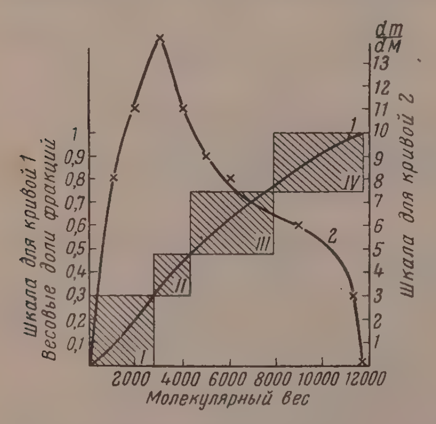
Таблица 2

Результаты фракционирования полиалюмофенилсилоксана

Образец	Выход в %	Молекулярный вес		Элементарный состав в %				Количество OH-групп в %	Si : Al
		эбулиоскопически в бензоле	криоскопически в бензоле	C	H	Si	Al		
Исходный полимер	—	5990	2415	49,30	4,45	18,29	4,31	4,29	4,0
Фракция I	21,5	2770	1241	49,27	4,62	18,14	3,93	5,15	4,4
Фракция II	13,4	4330	3114	49,60	4,58	18,19	4,24	4,95	4,1
Фракция III	19,2	7880	3385	49,20	4,40	18,51	4,26	5,53	4,1
Фракция IV	17,95	11800	4193	48,98	4,32	17,28	4,73	5,04	3,5

* В таблице проставлены средние результаты из двух параллельных определений.

Определение молекулярного веса полиалюмофенилсилоксана и его фракций проводилось двумя методами: эбулиоскопическим** и криоскопическим. На фиг. 2 графически представлены результаты фракционирования полиалюмофенилсилоксана в виде интегральной и дифференциальной кривой распределения по молекулярным весам. Фракционирование показало, что полиалюмофенилсилоксан представляет собой сополимер, у которого при фракционировании не было обнаружено неоднородных по химическому составу фракций.



Фиг. 2. Интегральная (*1*) и дифференциальная (*2*) кривые распределения полиалюмофенилсилоксана

Рентгеноструктурный анализ полиалюмофенилсилоксана и фракции III показал, что они имеют аморфную структуру.

На основании результатов химического анализа полимер имеет следующую формулу элементарного звена:

$$\left[\begin{array}{c} \quad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \qquad C_6H_5 \\ -O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{|}{\overset{|}{Si}}-O-\underset{|}{Al}- \\ \quad OH \qquad OH \qquad O_{0,5} \qquad O_{0,5} \qquad O_{0,5} \end{array}\right]_n$$

Молекулярный вес такого элементарного звена равен 585, а средний мо-

* Все химические анализы выполнены З. М. Купцовой.

** Определение молекулярного веса полиалюмофенилсилоксана и его фракций эбулиоскопическим методом [4] выполнено С. Р. Рафиковым и И. И. Твердохлебовой.

лекулярный вес полиалюмофенилсилоксана, найденный эбулиоскопически в бензоле, равен 5990. Следовательно, средний коэффициент поликонденсации n равен 10. От первой фракции к последней n изменяется от 5 до 20. Отношение молекулярного веса наиболее высокомолекулярной фракции к молекулярному весу низкомолекулярной равно 4,26. Это показывает невысокую полидисперсность полимера.

Легко видеть, что такое звено цепи молекулы является составной частью сложной циклической или пространственной полимерной молекулы. Растворимость и невысокий молекулярный вес полимера исключают предположение о пространственной структуре молекулы. Циклическая структура полимерной молекулы позволяет легко объяснить хорошую растворимость полимера в обычных органических растворителях.

По приведенной выше реакции обменного разложения из этилнатрийоксидигидроксисилана и алюмокалиевых квасцов был получен полиалюмоэтилсилоксан, который, так же как и полиалюмофенилсилоксан, был бесцветным, хрупким и стекловидным. Полиалюмоэтилсилоксан имел такие же свойства, как и полиалюмофенилсилоксан; он не плавился при нагревании (фиг. 1), но растворялся в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, хлорбензоле, ацетоне и этиловом спирте.

Не удалось сплавить полиалюмоэтилсилоксан при удельном давлении 400 *кг/см*² и 210°. Спрессованный образец легко рассыпался в порошок. После 10-часового нагревания полиалюмоэтилсилоксана при 150° он сохранил полную растворимость в ацетоне и 90%-ную — в этиловом спирте. Перестал растворяться полимер в этих растворителях после нагревания его при 200° в течение 2 час. Полиалюмоэтилсилоксан теряет свойство растворимости быстрее, чем полиалюмофенилсилоксан. Это, вероятно, объясняется тем, что в данном случае превращение полимера в нерастворимый продукт идет быстрее, чем у полиалюмофенилсилоксана, за счет срыва этильного радикала у атома кремния и образования силоксанной связи.

Таким образом, реакцией обменного разложения синтезированы полиалюмоэтилсилоксан и полиалюмофенилсилоксан, которые хорошо растворяются в органических неполярных или слабо полярных растворителях и не плавятся при различных температурах, вплоть до 500°. Высокую температуру плавления полиалюмоэтилсилоксана и полиалюмофенилсилоксана, которую не удается достичь до разложения полимеров, можно объяснить большой жесткостью цепей их молекул благодаря введению в них алюминия.

Полиалюмоэтилсилоксан и полиалюмофенилсилоксан имеют сложную циклическую структуру молекул; они, в отличие от известных полимеров, имеющих линейную или сшитую в пространственную структуру молекул, не имеют взаимной связи между растворимостью и плавлением. Эти полимеры хорошо растворяются в органических растворителях, но температура плавления их лежит выше температуры разложения, как у неплавких полимеров с пространственной структурой молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы применяли следующие исходные продукты: фенилтрихлорсилан с содержанием хлора 50,0% (50,31%), этилтрихлорсилан с содержанием хлора 65,1% (65,08%), едкий натр марки ЧДА ГОСТ 4328-48, сернокислый алюминий марки ЧДА ГОСТ 3758-47 и алюмокалиевые квасцы марки ЧДА ГОСТ 4329-48.

Синтез полиалюмофенилсилоксана реакцией обменного разложения

а) Гидролиз фенилтрихлорсилана. В стеклянный гидролизер, имеющий двойные стенки для циркулирования воды и снабженный механической мешалкой, капельной воронкой и термометром,

вводили при энергичном перемешивании фенилтрихлорсилан в воду. Температура в гидролизере 20—25°. После введения всего фенилтрихлорсилана перемешивание продолжали для полноты реакции еще 30 мин. Полученный полифенилсилоксан отделяли от кислой воды и промывали водой до нейтральной реакции по конго.

б) Синтез полимера. Реакцию проводили в стеклянной трехгорлой круглодонной колбе, снабженной капельной воронкой, механической мешалкой с масляным затвором, обратным холодильником и термометром. В колбу помещали 25,8 *г* полифенилсилоксана и 8 *г* (0,2 *М*) водного 20%-ного раствора едкого натра. При этом температура в реакционной среде поднималась до 28—30°. Затем реакционную массу нагревали до 70—75° и в нее тонкой струйкой вводили 16,63 *г* (0,025 *М*) водного 20%-ного раствора сернокислого алюминия. После введения сернокислого алюминия содержимое колбы прогревали при 70—75° в течение 2 час.

Реакцию проводили в среде ароматического углеводорода. После окончания реакции органический слой отделяли от водного и промывали его водой от иона SO''_4 по хлористому барию. Избыток растворителя отгоняли при температуре 35—40° и остаточном давлении 20—25 *мм*. Окончательно сушили полимер от растворителя до постоянного веса при 15 *мм* и 110° в течение 1,5 час. Выход полиалюмофенилсилоксана 80% от теорет. Найдено: С 49,16; 49,45; Н 4,41; 4,50; Si 18,48; 18,11; Al 4,46; 4,17; ОН 4,58; 4,01%. $[C_{24}H_{22}Si_4AlO_{8,5}]$. Вычислено: С 49,25; Н 3,76; Si 19,15; Al 4,6; ОН 5,81%. Средний молекулярный вес (эбулиоскопически в бензоле) — 5990. Для $C_{24}H_{22}Si_4AlO_{8,5}$ мол. вес вычислен 585, и, следовательно, коэффициент *n* равен 10.

Получение полиалюмофенилсилоксана согидролизом

В прибор, описанный выше, в пункте «а», помещали при 20° и при перемешивании 28,7 *г* (0,717 *М*) водного 20%-ного раствора едкого натра и 12,5 *г* (0,019 *М*) водного 10%-ного раствора сернокислого алюминия. После этого, при непрерывном перемешивании, в реакционную массу вводили тонкой струйкой 40 *г* (0,189 *М*) фенилтрихлорсилана. Реакцию проводили в среде: ароматический углеводород — вода. После окончания введения фенилтрихлорсилана реакционную массу перемешивали еще 30 мин. при 20—22°. Затем органический слой отделяли от водного, фильтровали и промывали его водой до отрицательной реакции на ион SO''_4 по хлористому барию. Освобождали полученный продукт от растворителя при условиях, указанных выше. Найдено: Si 19,10; 18,75; Al 4,44; 4,07%. $[C_{30}H_{27}Si_5AlO_{10}]_n$. Вычислено: Si 19,62; Al 3,78.

Синтез полиалюмоэтилсилоксана

Полиалюмоэтилсилоксан получен так же, как полиалюмофенилсилоксан, реакцией обменного разложения из 25 *г* полиэтилсилоксана, 12,3 *г* (0,31 *М*) едкого натра и 29,2 *г* (0,062 *М*) алюмокалиевых квасцов. Выход полиалюмоэтилсилоксана 76% от теорет. Найдено: Si 28,15; 27,61; Al 5,6; 5,92%. $[C_{10}H_{27}Si_5AlO_{10}]_n$. Вычислено: Si 29,5; Al 5,7%. Молекулярный вес эбулиоскопически в бензоле — 40000. Для $C_{10}H_{27}Si_5AlO_{10}$ мол. вес вычислен 474, а *n* равно 84.

Растворение полимеров

Растворение исходных полимеров и подвергнутых предварительно термообработке при различных температурах проводили следующим образом: во всех случаях брали 0,5 *г* полимера и 9,5 *г* растворителя из расчета получения 5%-ного раствора. Растворение проводили в колбочках

с притертыми пробками. Полимеры находились в контакте с растворителем 24 час. при 20°. За это время колбочки с содержимым в них три раза встряхивали: а) в начале опыта; б) через 19 час. от начала опыта; в) через 24 часа от начала опыта. После этого навеску раствора сушили от растворителя при 150° до постоянного веса и определяли количество полимера (в процентах), перешедшее в растворитель.

Прессование полимеров

В прессформу, предварительно нагретую до 210°, засыпали 8 *г* полимера и создавали удельное давление 400 *кг/см*^{2}. Температура в прессформе во время опытов была 210—220°. Выдерживали образец в прессформе при этих условиях в течение 5 мин.

Фракционирование

Фракционировали полиалюмофенилсилоксан, полученный реакцией обменного разложения, методом дробного осаждения. Для фракционирования были подобраны: в качестве растворителя — четыреххлористый углерод, а в качестве осадителя — петролейный эфир, которые перед употреблением сушили и перегоняли. Фракционирование проводили при постоянной температуре 22°. Выделение фракций полимера проводили из маловязких, 10%-ных растворов, так как при попытке фракционировать из 5%-ного раствора фракция полимера не выпадала, даже при прибавлении большого избытка осадителя.

Для фракционирования растворяли 20 *г* полимера в 180 *г* четыреххлористого углерода. Для выделения первой, наиболее низкомолекулярной фракции, которая оставалась в растворе, добавляли тонкой струйкой из бюретки большой избыток петролейного эфира в количестве 230 *мл*. Выпавший полимер промывали смесью четыреххлористого углерода с петролейным эфиром в соотношении 1 : 1,3 и после высушивания его до постоянного веса при 70° готовили вновь 10%-ный раствор его в четыреххлористом углероде. Снова осаждали полимер избытком петролейного эфира (150 *мл*), а его вторая фракция оставалась в смеси растворителей. Для выделения третьей фракции добавляли 50 *мл* петролейного эфира. Этим методом полимер разделили на 4 фракции. Выделяли фракции полимера из смеси четыреххлористого углерода и петролейного эфира сначала сушкой на воздухе, а затем при 70° в термостате до постоянного веса. Во время фракционирования строго поддерживали постоянную температуру 22°. Выделение фракций по этому методу всегда проходит из растворов одинаковой концентрации, и высокомолекулярные фракции полимера меньше загрязняются полимером, имеющим меньший молекулярный вес, так как выделяемая низкомолекулярная фракция находится в растворе.

ВЫВОДЫ

1. Реакцией обменного разложения получены полиалюмоэтилсилоксан и полиалюмофенилсилоксан; последний получен также путем согидролиза.
2. Полиалюмофенилсилоксан представляет собой полидисперсный сополимер, не отличающийся по химическому анализу во фракциях от исходного продукта.
3. Изучены химический состав и свойства полиалюмофенилсилоксана, и на их основе сделано предположение о структуре полученного полимера.
4. Полиалюмофенилсилоксан и полиалюмоэтилсилоксан хорошо растворяются в неполярных или слабополярных органических раствори-

телях и не плавятся при различных температурах, вплоть до температуры своего разложения; они занимают таким образом промежуточное положение между плавкими и растворимыми полимерами и неплавкими и нерастворимыми.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР и Электротехнический институт им. В. И. Ленина

Поступило 18.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Авт. свид. № 71115 (1947); Бюлл. изобр. № 5 (1948).
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и С. А. Павлов, Докл. АН СССР, 102, № 1, 85 (1955).
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов и Т. Н. Ганина, Бюлл. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 3, 2 (1955).
4. H. Smith, Trans. Faraday Soc. 52, 3, 402 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

К. А. АНДРИАНОВ и А. К. ДАБАГОВА

СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАКРИЛЬНУЮ ГРУППУ

Ранее проведенные исследования показали, что атом хлора в углеводородном радикале, в α-положении к атому кремния, способен обмениваться на метакрильную группу [1]. Эта реакция обмена представляет интерес как способ получения непредельных кремнеорганических соединений быстро полимеризующихся и сополимеризующихся с эфирами акриловой и метакриловой кислот, со стиролом и т. п., с образованием стеклообразных полимеров и сополимеров, а также как способ получения линейных и разветвленных кремнеорганических полимеров, содержащих в углеводородном радикале способные к полимеризации метакрильные группы.

В настоящем сообщении описывается получение новых кремнеорганических соединений ранее исследованной реакцией обмена хлора на метакрильную группу по схеме:

$$\underset{\displaystyle |\atop (CH_3)_n}{ClCH_2Si(OR)_{3-n}} + CH_2 = \underset{\displaystyle |\atop CH_3}{C} - COOK \xrightarrow{-KCl} CH_2 = C(CH_3)COOCH_2\underset{\displaystyle |\atop (CH_3)_n}{Si(OR)_{3-n}},$$

где $R - C_2H_5$, C_4H_9, $n = 2, 1, 0$.

Свойства полученных соединений представлены в табл. 1.

Наряду с этим была исследована реакция гетерофункциональной соконденсации алкоксикремнеорганических соединений, содержащих метакрильную группу с диметилдиацетоксисиланом и продуктами его конденсации, а также с триметилацетоксисиланом по нижеследующим уравнениям:

$$1)\ 2CH_2 = C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + CH_3COOSi(CH_3)_2OCOCH_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow{C_2H_5OSO_3H} CH_2 = C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2OCOC(CH_3) = CH_2 +$$
$$+ 2CH_3COOC_2H_5$$

$$2)\ 2CH_2 = C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5 + CH_3COOSi(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_nOCOCH_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow{C_2H_5OSO_3H} CH_2 = C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_mOSi(CH_3)_2OCOC(CH_3) = CH_2 +$$
$$+ 2CH_3COOC_2H_5, \text{ где } n = 1 \text{ или } 2, \text{ а } m = 2 \text{ или } 3$$

$$3)\ CH_2 = C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2 + 2CH_3COOSi(CH_3)_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow{C_2H_5OSO_3H} \underset{\displaystyle |\atop CH_2OCOC(CH_3) = CH_2}{(CH_3)_3SiOSi(CH_3)OSi(CH_3)_3} + 2CH_3COOC_2H_5$$

Таблица 1

Формула	Т. кип. в °C при 5 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Бромное число	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)_2OC_2H_5$	72—73	0,9421	1,4300	55,49	55,38	78,8	79,2
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$	97—98	0,9753	1,4260	60,88	60,94	68,7	69,2
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)_2OC_4H_9$	86—87	0,9263	1,4320	64,75	64,43	69,3	69,6
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2Si(CH_3)(OC_4H_9)_2$	126—127	0,9458	1,4345	79,40	79,38	54,8	55,6
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2Si(OC_4H_9)_3$	144—145	0,9610	1,4370	94,05	94,28	45,9	46,2

Таблица 2

Формула	Т. кип. в °C при 2 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Бромное число	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
$(CH_3)_3SiO\overset{CH_3}{\underset{CH_2OCOC(CH_3)=CH_2}{Si}}OSi(CH_3)_3$	90—91	0,9170	1,4150	87,39	87,46	49,15	50,0
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}(O\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}})_2CH_2OCO\underset{CH_2}{\underset{\Vert}{C}}(CH_3)$	147—148	0,9862	1,4390	107,36	107,20	78,6	79,2
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}(O\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}})_3CH_2OCO\underset{CH_2}{\underset{\Vert}{C}}(CH_3)$	162—163	0,9953	1,4360	125,45	125,84	65,5	67,0
$CH_2{=}C(CH_3)COOCH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}}(O\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{Si}})_4CH_2OCO\underset{CH_2}{\underset{\Vert}{C}}(CH_3)$	177—178	0,9941	1,4330	144,30	144,48	57,3	57,9

При изучении реакции гетерофункциональной соконденсации было найдено, что, в отличие от известных в литературе фактов [2], реакция легко протекает при температуре 20°, если в качестве катализатора использовать этилсерную кислоту, содержащую не менее 2 вес. % воды, считая на общее количество реагирующих кремнеорганических соединений. Введение необходимого количества воды объясняется тем, что начальной стадией процесса гетерофункциональной соконденсации является реакция гидролиза ацетоксисилана:

$$(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2 + HOH \rightarrow \left[(CH_3)_2Si(OH)(OCOCH_3)\right] + CH_3COOH.$$

$$\left[(CH_3)_2Si(OH)(OCOCH_3)\right] + C_2H_5OSi(CH_3)_2CH_2OCOC(CH_3) = CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2Si(OCOCH_3)OSi(CH_3)_2CH_2OCOC(CH_3) = CH_2$$

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O \text{ и т. д.}$$

Такой механизм реакции подтверждается образованием этилацетата, который был выделен в количествах $\sim 80\%$ от теорет. Наличие реакции гидролиза подтверждается также тем, что процесс гетерофункциональной соконденсации не протекает в указанном направлении в отсутствие достаточного количества ($\geqslant 2$ вес. %) воды. Диметилацетоксигидроксисилан не был выделен вследствие его исключительной лабильности. По указанной реакции были получены новые соединения, свойства которых приведены в табл. 2.

Таблица 3

Формула	Т. кип. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Ацетильное число	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
$CH_3COOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OCOCH_3$	189	1,0232	1,4010	59,36	59,70	45,0	44,8
$CH_3COOSi(CH_3)_2[OSi(CH_3)_2]_2OCOCH_3$	212	1,0131	1,4030	78,08	78,34	36,3	36,4

Используемые для указанной реакции соконденсации не описанные в литературе 1,2-диацетокситетраметилдисилоксан и 1,3-диацетоксигексаметилтрисилоксан получались действием уксусного ангидрида на соответствующие хлоропроизводные ди- и трисилоксанов. Свойства указанных диацетоксипроизводных ди- и трисилоксана представлены в табл. 3.

Синтезированные метакрильные соединения изучаются с целью получения кремнеорганических полимеров, а также блок-полимеров, о чем будет сообщено в следующей статье.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение метакрилатметилалкоксисиланов в автоклаве. В автоклав емкостью 150 *мл* загружалась реакционная смесь, содержащая 0,25 *М* хлорметилалоксисиланов: 38,1 *г* хлорметилдиметилэтоксисилана, 45,5 *г* хлорметилметилдиэтоксисилана, 45,0 *г* хлорметилдиметилбутоксисилана, 59,6 *г* хлорметилметилдибутоксисилана или 74,1 *г* хлорметилтрибуток-

сисилана, 37,2 *г* (0,3 *М*) метакрилата калия, 5 *г* меди (в виде порошка) и 0,3 *г* гидрохинона. Автоклав при вращении нагревался при 180° в течение 3,5 час. По охлаждении автоклав вскрывался, реакционная смесь быстро фильтровалась для отделения KCl и непрореагировавшего $CH_2=$ $=C(CH_3)COOK$, после чего подвергалась вакуумной разгонке. Отбиралась фракция, кипящая в интервале трех градусов и именно на один градус выше и ниже соответствующих температур, указанных в табл. 1.

Получение метакрилатметилбутоксисиланов при атмосферном давлении. В трехгорлую, круглодонную колбу, емкостью 100 *мл*, снабженную ртутным затвором, механической мешалкой и холодильником, на верхнем конце которого помещалась хлоркальциевая трубка, загружалась реакционная смесь, содержащая 0,15 *М* хлорметилбутоксисилана: 27,0 *г* хлорметилдиметилбутоксисилана, 37,7 *г* хлорметилметилдибутоксисилана или 43,5 *г* хлорметилтрибутоксисилана, 19,8 *г* (0,16 *М*) метакрилата калия, 2,7—4,5 *г* (10% от веса хлорметилбутоксисилана) медного порошка и 0,5 *г* гидрохинона. Реакционная смесь при перемешивании нагревалась при температуре кипения смеси в течение 2 час. По охлаждении смесь фильтровалась и подвергалась вакуумной разгонке. В вышеописанных условиях выход составлял ~30%. Найдено: C 53,58; H 8,73; Si 13,55%. $C_9H_{18}O_3Si$. Вычислено: C 53,60; H 8,82; Si 13,80%. Найдено: C 51,35; H 8,39; Si 11,91%; $C_{10}H_{20}O_4Si$. Вычислено C 51,72; H 8,12; Si 12,07%. Найдено: C 56,85; H 9,62; Si 12,11%. $C_{11}H_{22}O_3Si$. Вычислено: C 57,39; H 9,55; Si 12,15%. Найдено: C 57,84; H 9,95; Si 10,14%. $C_{14}H_{28}O_4Si$. Вычислено: C 58,33; H 9,72; Si 9,72%. Найдено: C 59,45; H 9,63; Si 7,85%. $C_{17}H_{34}O_5Si$. Вычислено: C 58,95; H 9,83; Si 8,09.

Получение 1,3-(диметакрилатметил)гексаметилтрисилоксана, 1,4-(диметакрилатметил)октаметилтетрасилоксана и 1,5(диметакрилатметил)декаметилпентасилоксана. Реакционная смесь, содержащая 12,1 *г* (0,06 *М*) метакрилатметилдиметилэтоксисилана и соответственно 4,4 *г* диметилдиацетоксисилана, 6,25 *г* диацетокситетраметилдисилоксана или 8,1 *г* диацетоксигексаметилтрисилоксана, помещалась в круглодонную колбочку, емкость 75 *мл*, снабженную механической мешалкой, термометром, капельной воронкой и холодильником. К смеси при перемешивании и охлаждении колбочки водой прибавлялось по каплям в течение 10—15 мин. 5% (от веса смеси) этилсерной кислоты, содержащей 2% (от веса смеси) H_2O. По окончании приливания этилсерной кислоты реакционная смесь расслаивалась на два слоя, перемешивание прекращалось и смесь оставлялась стоять на 48 час. при комнатной температуре. По окончании выдержки нижний слой (этилсерная кислота) отделялся при помощи делительной воронки. Эфирный слой нейтрализовался $NaHCO_3$, после чего подвергался разгонке. Вначале отгонялся этилацетат, а затем оставшийся продукт перегоняли в вакууме. При разгонке отбирались фракции, кипящие при температурах, указанных в табл. 1; выход 25—33%. Найдено: C 47,03; H 8,02; Si 20,59%. $C_{16}H_{32}O_6Si_3$. Вычислено: C 47,48; H 7,93; Si 20,82%. Найдено: C 44,81; H 8,12; Si 23,52%. $C_{18}H_{38}O_7Si_4$. Вычислено: C 43,09; H 7,95; Si 23,43%. Найдено: C 43,15; H 8,05; Si 25,10%. $C_{20}H_{44}O_8Si_5$. Вычислено: C 43,40; H 7,97; Si 25,36%.

Получение 2-метакрилатметилгептаметилтрисилоксана. 2-Метакрилатметилгептаметилтрисилоксан был синтезирован вышеуказанным методом из 11,6 *г* (0,05 *М*) метакрилатметилдиэтоксисилана и 28,8 *г* (0,012 *М*) триметилацетоксисилана и 10% (от веса смеси) этилсерной кислоты. При вакуумной разгонке собиралась фракция, кипящая при 90—92°; выход 35%. Найдено: C 44,39; H 9,22; Si 26,00%. $C_{12}H_{28}O_4Si_3$. Вычислено: C 44,93; H 8,80; Si 26,23%.

Получение 1,2-диацетокситетраметилдисилоксана и 1,3-диацетоксигексаметилтрисилоксана. 101,5 *г* (0,5 *М*) 1,2-дихлортетраметилдисилоксана или соответственно 138,5 *г* 1,3-дихлоргексаметилтрисилоксана, полученных частичным гидролизом диметилдихлорсилана [3], смешивались в колбе

Фаворского, емкостью 0,5 *л* с 112 *г* (1,1 *M*) уксусного ангидрида. Смесь нагревалась до кипения, и образующийся хлористый ацетил отгонялся при 51—53°. По окончании отгонки хлористого ацетила оставшаяся смесь перегонялась в вакууме на водоструйном насосе и отбиралась фракция 1,2-диацетокситетраметилдисилоксана, кипящая при 94—98° (22 *мм*), и фракция 1,3-диацетоксигексаметилтрисилоксана, перегоняющаяся при 140—142° (50 *мм*), выход 60—75%. Найдено: С 37,96; Н 6,10; Si 22,41%. $C_8H_{18}O_5Si_2$. Вычислено: С 38,04; Н 6,12; Si 22,40%. Найдено: С 36,92; Н 7,45; Si 25,87%. $C_{10}H_{24}O_6Si_3$. Вычислено: С 37,03; Н 7,47; Si 25,98%.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием метакрилата калия и хлорметилалкоксисиланов получено пять новых кремнеорганических соединений: метакрилатметилдиметилэтоксибутоксисиланы, метакрилатметилметилдиэтокси- и дибутоксисиланы и метакрилатметилтрибутоксисилан.

2. Исследована реакция гетерофункциональной соконденсации метакрилатметилэтоксисиланов с диметилдиацетоксисиланом и продуктами его полимеризации и с триметилацетоксисиланом. Установлено, что процесс протекает с образованием этилацетата и метакрильных кремнеорганических соединений.

3. Указанной реакцией получено четыре новых кремнеорганических соединения: 1,3-диметакрилатметилгексаметилтрисилоксан, 1,4-диметакрилатметилоктаметилтетрасилоксан, 1,5-диметакрилатметилдекаметилпентасилоксан и 2-метакрилатметилгептаметилтрисилоксан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Н. С. Лезнов и А. К. Дабагова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 459.
2. Н. С. Лезнов, Диссертация, М., 1957.
3. W. Wilcock. J. Amer. Chem. Soc. 68, 691 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

И. Н. НАЗАРОВ и А. В. СЕМЕНОВСКИЙ

О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АЛКОКСИАЦЕТИЛЕНОВ

Несмотря на то, что алкоксиацетилены известны уже давно [1] *, а феноксиацетилен впервые синтезирован еще в 1903 г. [2], только теперь химия этого интересного класса соединений подверглась всестороннему изучению, в результате чего алкоксиацетилены нашли широкое применение в тонком органическом синтезе. Нас интересовала возможность использования алкоксиацетиленов в диеновом синтезе в качестве диенофилов, что, в случае положительных результатов, открывало бы путь к труднодоступным соединениям ряда циклогексенона. Было естественно предположить, что диеновый синтез с участием алкоксиацетиленов может потребовать жестких условий реакции, поэтому возникла необходимость изучить термическую устойчивость ряда алкоксиацетиленов. Этому вопросу до настоящего времени не было уделено специального внимания, хотя и было известно, что алкоксиацетилены не выдерживают хранения при комнатной температуре, а нагревание этоксиацетилена [3] и феноксиацетилена [4] в запаянной трубке приводит к взрыву. Имелось также указание на термическую нестойкость некоторых высших алкоксиацетиленов типа $R-C\equiv C-OC_2H_5$ [5].

В результате проведенных нами исследований было показано, что этоксиацетилен, растворенный в бензоле или других разбавителях, включая и различные диены (2,3-диметилбутадиен, циклопентадиен, его димер и другие), при температуре $\sim 80°$ претерпевает экзотермический распад с образованием кетена и этилена. Реакция обычно проводилась в стеклянной пробирке, помещенной в металлическую ампулу емкостью в 50 *мл*, снабженную манометром, вентилем и карманом для термопары. По достижении реакционной массой температуры 80° происходит скачкообразный рост температуры, примерно до 150°, и давления до 20 *атм*. В этих условиях кетен уплотняется, давая смолообразный продукт, тем не менее образующийся газ, наряду с основным количеством этилена, содержит некоторое количество кетена, что было доказано образованием ацетанилида при пропускании смеси газов в раствор анилина. Проведение разложения в запаянной стеклянной пробирке приводит к тем же результатам, что исключает возможность каталитического влияния стенок металлической ампулы на характер распада этоксиацетилена. Аналогично этоксиацетилену и примерно при той же температуре происходит распад н.пропоксиацетилена, изопропоксиацетилена и н.бутоксиацетилена. В первых двух случаях образовавшийся газ оказался пропиленом, а в последнем случае — бутиленом. Эти данные показывают, что термический распад алкоксиацетиленов протекает по единой схеме в результате гомолитического разрыва связи O—Alk

$$HC\equiv C-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}H \rightarrow CH_2=C=O+\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}} \qquad (1)$$

* Цитируемая работа А. Е. Фаворского и М. Н. Щукиной поступила в редакцию журнала «Общая химия» 31 декабря 1940 г.

Случаи образования этилена ранее наблюдались на примере более сложных этоксиацетиленов [5, 6], что подтверждает общность схемы распада (1). С целью более строгого доказательства образования кетена было изучено разложение алкоксиацетиленов в растворе анилина, причем в отдельных случаях удалось выделить до 60% ацетанилида. При проведении этих опытов на примере н.пропокси- и н.бутоксиацетиленов удалось, кроме соответствующих олефинов и ацетанилида, выделить в небольших количествах фенилимины н.пропилацетата и н.бутилацетата, являющиеся продуктами присоединения анилина по тройной связи алкоксиацетилена, строение которых было доказано гидролизом в соответствующие эфиры уксусной кислоты. В случае этоксиацетилена аналогичный продукт был получен ранее кипячением в абсолютном спирте [7]. Исключением в ряду алкоксиацетиленов является метоксиацетилен; он оказался практически устойчивым в условиях разложения других алкоксиацетиленов и даже при нагревании с бензолом при 200° в течение 7 час. на 80% возвращался без изменений. Аналогичная закономерность в термической устойчивости наблюдалась ранее на примере ацеталей кетена [8]. Однако при постепенном нагревании небольшого количества метоксиацетилена без растворителя, в интервале температуры от 150 до 200°, произошел взрыв. С целью изучения характера такого распада эта реакция была осуществлена в растворе анилина, и из продуктов реакции удалось выделить ацетанилид (с выходом ~65%) и смесь N-метил- и N,N-диметиланилинов, которые были идентифицированы в виде их пикратов.

Этот результат показывает, что термическое разложение метоксиацетилена происходит также по схеме гомолитического разрыва связи O—Alk, и общий механизм распада алкоксиацетиленов может быть представлен следующей радикальной схемой:

$$HC{\equiv}C-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \rightarrow \underset{a}{HC{\equiv}C-O\cdot} + \underset{б}{\cdot\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H}$$

$$\cdot\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \rightarrow \overset{|}{\underset{|}{C}}{=}\overset{|}{\underset{|}{C}} + H\cdot \qquad (2)$$

$$HC{\equiv}C-O\cdot \text{ (или } \cdot CH{=}C{=}O) + H^{\cdot} \rightarrow H_2C{=}C{=}O$$

Как видно из этой схемы, радикал *б*, образующийся в случае распада алкоксиацетиленов, может стабилизироваться с образованием олефина, что в свою очередь приводит к превращению радикала *а* в кетен. Подобной возможности не имеется в случае метильного радикала, образующегося при распаде метоксиацетилена, и в этом случае имеет место, по-видимому, прямое метилирование анилина с образованием метиланилинов. Хотя для алкоксиацетиленов более выгодным направлением стабилизации алкильного радикала является образование олефина, не исключена вероятность и других форм стабилизации, например образования алкана или N-алкиланилина [6]. Действительно, при анализе газообразных продуктов разложения этоксиацетилена было обнаружено 4% бутана, однако в других случаях соответствующие алканы обнаружены не были. Попытки выделить соответствующие N-алкиланилины при проведении разложения в анилине также не увенчались успехом.

Не исключено что приведенная схема дает некоторое упрощенное представление о ходе термического разложения алкоксиацетиленов. Весьма вероятно, что механизм этого распада включает образование промежуточного циклического комплекса, аналогичного предполагаемому в механизме пиролиза ацетатов [9]

$$HC{\equiv}C-\ddot{O}-\underset{|}{\overset{H-\overset{|}{C}-}{\overset{|}{C}}}- \rightarrow \left[HC{\doteq}C-\underset{}{\overset{H\cdots\overset{|}{C}-}{\overset{\vdots}{O}}}\cdots\underset{|}{\overset{|}{C}}- \right] \rightarrow H_2C{=}C{=}O + \underset{|}{\overset{\overset{|}{C}-}{\overset{\|}{C}}}- \qquad (3)$$

Возможно, что термическое разложение алкоксиацетиленов происходит по обеим схемам одновременно, так как если схема 2 объясняет образование бутана, то схема 3 согласуется с низкой температурой разложения алкоксиацетиленов и большей термической устойчивостью метоксиацетилена, не имеющего β-Н-атома.

Можно полагать, что метоксиацетилен — не единственный представитель класса ацетиленовых эфиров, обладающих большей термической устойчивостью, и этим свойством могут обладать другие эфиры, при разложении которых образующиеся радикалы не способны стабилизоваться в олефины, например неопентилоксиацетилен, феноксиацетилен и бензилоксиацетилен. Несмотря на достаточную термическую устойчивость, метоксиацетилен не вступает в реакцию диенового синтеза с различными диенами, и отвечающих ему аддуктов получить не удалось. Другие исследованные нами алкоксиацетилены благодаря низкой температуре их разложения также не могут быть использованы в диеновом синтезе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение алкоксиацетиленов. Метокси-, этокси-, н. пропокси-, изопропокси- и бутоксиацетилены были получены из соответствующих виниловых эфиров путем присоединения брома и двухстадийного дегидробромирования по методике, неоднократно применявшейся в нашей лаборатории для получения этоксиацетилена [10]. При этом выходы алкоксиацетиленов, считая на исходный виниловый эфир, составляли соответственно 25, 20, 40, 40 и 17,6%. Оказалось, что в трех последних случаях при получении β-бромвиниловых эфиров нет необходимости в использовании большого избытка диэтиланилина, и его избыток может не превышать 20% теорет. количества. Однако в конце реакции целесообразно добавить некоторое количество диэтиланилина для улучшения перемешивания реакционной массы. В случае получения бутоксиацетилена температура кипения β-бромвинилового эфира близка к температуре кипения диэтиланилина, однако при температуре водяной бани, равной 95°, и вакууме в 10—12 *мм* можно довольно удачно провести реакцию с одновременной отгонкой β-бромвинилового эфира, который получается несколько загрязненным диэтиланилином. Во второй стадии может быть использован такой отгон, хотя это и сказывается на выходе получающегося бутоксиацетилена.

Термическое разложение алкоксиацетиленов. Разложение алкоксиацетиленов проводилось в металлической ампуле с электрообогревом, как описано в общей части. Состав газообразных продуктов, определявшийся методом газожидкостной хроматографии на колонке с силиконовым маслом на кизельгуре, оказался не зависящим от того, проводилось ли разложение в бензоле или анилине.

Разложение этоксиацетилена. а) Смесь 7 *г* (0,1 *М*) этоксиацетилена и 15 *мл* бензола медленно нагревалась при температуре печи, равной 100°. По достижении реакционной массой температуры 80° происходит резкий скачок температуры до 150° и давления до 20 *атм.* За следующие 3 мин. температура понижается до 100°. После охлаждения ампулы образовавшийся газ барботировался через анилин и собирался в газовую бюретку. Анализ газа на газоанализаторе ВТИ-2 показал содержание 96% этилена и 4% бутана. Из анилинового раствора было выделено небольшое количество ацетанилида с т. пл. 114—115°, не давшего депрессии температуры плавления с заведомым образцом. Жидкая часть продуктов реакции, сильно пахнущая кетеном, после отгонки бензола (14 *мл*) дала в остатке 3,5 *г* смолообразного продукта.

б) Нагревание раствора 5 *г* этоксиацетилена в 5 *мл* бензола в запаянной стеклянной ампуле, помещенной в металлическую ампулу, в которой также находились 10 *мл* смеси бензола с петролейным эфиром для компен-

сации давления паров внутри стеклянной ампулы, привело при 100° к взрыву стеклянной ампулы с одновременным ростом температуры и давления. Состав газа оказался таким же, как и в первом случае.

в) Смесь 7 *г* (0,1 *М*) этоксиацетилена и 15 *мл* анилина нагревалась в условиях, описанных выше. При этом наблюдался аналогичный скачок температуры и давления. После охлаждения ампулы из реакционной массы отфильтровано 4 *г* (30%) ацетанилида, который после перекристаллизации из воды имел т. пл. 114—115° и не давал депрессии температуры плавления с заведомым образцом. В продуктах реакции N-этиланилина обнаружено не было.

Разложение н.пропоксиацетилена. а) Аналогично предыдущему, нагревание 8,4 *г* (0,1 *М*) н.пропоксиацетилена в 15 *мл* бензола привело к разложению, начинающемуся при 115° и сопровождающемуся ростом температуры до 180° и давлении до 20 *атм*. Остаток, образовавшийся после отгонки бензола (14 *мл*), представлял собой смолообразный продукт (4 *г*), а газообразная часть была пропиленом.

б) Нагревание 8,4 *г* (0,1 *М*) н.пропоксиацетилена в 15 *мл* анилина приводит к разложению, начинающемуся при 100° и также сопровождающемуся ростом температуры и давления. Образовавшийся газ, анализировавшийся при помощи газожидкостной хроматографии на колонке длиной 2 *м*, диаметром 6 *мм*, наполненной кизельгуром с силиконовым маслом, оказался пропиленом и не содержал иных углеводородов. Из жидкой части реакционной массы было выделено 8,4 *г* (62,2%) кристаллического продукта, который после промывки петролейным эфиром имел т. пл. 114—115° и не дал депрессии температуры плавления с образцом ацетанилида. При повторении аналогичного опыта с 31,5 *г* н.пропоксиацетилена и 60 *мл* анилина, кроме 29,3 *г* (58%) ацетанилида и 21,6 *г* непрореагировавшего анилина, было выделено 6,7 *г* фенилимина н.пропилацетата с т. кип. 108—110° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5138. Найдено: С 74,75; 74,97; Н 8,39; 8,41%. $C_{11}H_{15}ON$. Вычислено: С 74,51; Н 8,53%.

Гидролиз фенилимина разбавленной соляной кислотой на холоду привел к н.пропилацетату и анилину, идентифицированному в виде ацетанилида.

Разложение изопропоксиацетилена. а) Нагревание 8,4 *г* (0,1 *М*) изопропоксиацетилена в 15 *мл* бензола привело к разложению, начинающемуся при 80° и сопровождающемуся ростом температуры до 140° и давления до 20 *атм*. Остаток, образовавшийся после отгонки бензола (11 *мл*), составлял 3,9 *г* смолообразного продукта. Газообразный продукт в этом случае не исследовался.

б) Нагревание 8,4 *г* (0,1 *М*) изопропоксиацетилена в 15 *мл* анилина приводит к разложению, начинающемуся при 70° и сопровождающемуся ростом температуры до 150° и давления до 20 *атм*. Образовавшийся газ, анализированный при помощи газожидкостной хроматографии, оказался пропиленом. Из реакционной массы было выделено 7 *г* (52%) ацетанилида, который после промывки петролейным эфиром имел т. пл. 114—115° и не давал депрессии с заведомым образцом.

Разложение н.бутоксиацетилена. а) Нагревание 9,8 *г* (0,1 *М*) н.бутоксиацетилена в 15 *мл* бензола привело к разложению, начинающемуся при 100° и сопровождающемуся ростом температуры до 160° и давления до 20 *атм*. Остаток, образовавшийся после отгонки бензола (14,5 *мл*), составил 6,5 *г* смолообразного продукта.

б) Нагревание 9,8 *г* (0,1 *М*) н.бутоксиацетилена в 15 *мл* анилина приводит к разложению, начинающемуся при 90° и также сопровождающемуся ростом температуры и давления. Образовавшийся газ, анализированный при помощи газожидкостной хроматографии, оказался бутеном-1. Из реакционной массы было выделено 3,8 *г* (28%) ацетанилида, который после промывки петролейным эфиром имел т. кип. 114—115°. При проведении опыта с 31,3 *г* н.бутоксиацетилена и 60 *мл* анилина

кроме 23,7 *г* (55%) ацетанилида и 26,9 *г* непрореагировавшего анилина, было выделено 13 *г* фенилимина н.бутилацетата с т. кип. 98—99° (2 *мм*), n_D^{20} 1,5110. Найдено: С 75,46; 75,30; Н 9,15; 9,14%. $C_{12}H_{17}ON$. Вычислено: С 75,38; Н 8,96%. Остаток составил 3,6 *г*.

Гидролиз фенилимина н.бутилацетата, аналогичный описанному выше, привел к н.бутилацетату (n_D^{20} 1,3956) и анилину, который был идентифицирован в виде ацетанилида с т. пл. 114—115°.

Поведение метоксиацетилена при нагревании. а) 5,6 *г* (0,1 *М*) метоксиацетилена и 20 *мл* бензола медленно нагревались до 200° и выдерживались при этой температуре в течение 7 час. По охлаждении давление в ампуле отсутствовало, и при разгонке реакционной массы получено 4,3 *г* (77%) неизмененного метоксиацетилена с температурой кипения до 30°, 19 *мл* бензола и 0,8 *г* смолообразного остатка. При нагревании 2,7 *г* метоксиацетилена без растворителя в интервале температуры 150—200° произошел взрыв.

б) Смесь 5,6 *г* (0,1 *М*) метоксиацетилена и 15 *мл* анилина нагревалась при 200° в течение 7 час. По охлаждении давление в ампуле отсутствовало. При разгонке реакционной массы получено 7 *г* (65,4%, считая на N-метиланилин) фракции с т. кип. 55—60° (3 *мм*) и 8,7 *г* (64,4%) ацетанилида с т. пл. 114—115°. Остаток составил 2,9 *г* смолы. Из 1 *г* первой фракции была получена смесь пикратов, которую удалось разделить кристаллизацией. Один пикрат (0,2 *г*), легко выпадающий из спиртового раствора, имел т. пл. 144—146° (из метанола) и не дал депрессии температуры плавления с пикратом N-метиланилина; второй пикрат (0,3 *г*), выделяющийся при упаривании спиртового маточного раствора, имел т. пл. 160—162° (из метанола) и не дал депрессии температуры плавления с чистым пикратом N,N-диметиланилина. Из остатка маточного раствора было выделено некоторое количество пикрата анилина.

ВЫВОДЫ

1. Изучена термическая устойчивость метокси-, этокси-, н.пропокси-, изопропокси- и н.бутоксиацетиленов.

2. Все алкоксиацетилены, кроме метоксиацетилена, оказались термически неустойчивыми и при температуре 80—100° разлагающимися с образованием кетена и соответствующего олефина. Метоксиацетилен в этих условиях термически стоек; при нагревании в растворе анилина до 200° он разлагается, давая ацетанилид и смесь N-метил и N,N-диметиланилинов.

3. Попытка использовать метоксиацетилен в качестве диенофила в реакциях диенового синтеза не привела к успеху.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступило 20.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский и М. Н. Щукина, Ж. общ. химии 15, 394 (1945).
2. M. Slimmer, Ber. 36, 289 (1903).
3. T. L. Jacobs, R. Cramer, J. E. Hanson, J. Amer. Chem. Soc. 64, 223 (1942).
4. T. L. Jacobs, R. Cramer, F. T. Weiss, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1849 (1940).
5. J. Ficini, Bull. Soc. chim. France, 1367 (1954).
6. J. C. W. Postma, J. F. Arens, Recueil trav. chim. 75, 1377 (1956).
7. J. F. Arens, Th. R. Rix, Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 57B, 275 (1954).
8. S. M. McElvain, H. I. Anthes, S. H. Shapiro, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2525 (1942).
9. C. D. Hurd, F. H. Blunck, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2419 (1938).
10. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная и В. П. Виноградов, Ж. общ. химии, 28, 460 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

И. Л. КНУНЯНЦ, О. В. КИЛЬДИШЕВА, М. П. КРАСУСКАЯ, М. Г. ЛИНЬКОВА, В. В. ШОКИНА, З. В. БЕНЕВОЛЕНСКАЯ и Л. П. РАСТЕЙКЕНЕ

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 12. АЦИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЦИСТЕИНА α-АЦИЛАМИНОАКРИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ПСЕВДООКСАЗОЛОНАМИ

Ранее [1, 2] было показано, что амиды β-галоидокарбоновых кислот при дегидрогалоидировании, несмотря на конкурирующую реакцию образования амидов акриловых кислот, в присутствии амида калия в жидком аммиаке легко превращаются в β-лактамы:

$$\begin{array}{l} \quad\ \ \ Hal \\ \quad\ \ \ | \\ R-CH-CH_2 \\ \qquad\qquad\ | \\ R-N=C-OK \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} R-CH-CH_2 \\ \qquad\ |\qquad\ | \\ R-N-CO \end{array}$$

Можно было ожидать, что циклические галоидосодержащие соединения, такие, как 1-тиа-2-галоидо-3-ациламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептаны (I), при аналогичном дегидрогалоидировании приведут к образованию конденсированной тиазолидин-β-лактамной системы пенициллина:

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \qquad Hal \\ \quad \diagdown\diagup \qquad\quad | \\ \quad C-S-CH \\ \quad | \qquad\qquad\ \rangle CHNHCOR \\ HC-NH-CO \\ \ | \\ COOCH_3 \qquad (I) \end{array} \xrightarrow{-HHal} \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \quad \diagdown\diagup \\ \quad C-S \\ \quad | \qquad\ \rangle CH-CHNHCOR \\ HC-N-\quad\diagup \\ \ | \qquad\qquad CO \\ COOCH_3 \end{array}$$

Ранее также было показано, что при конденсации диметилцистеина и его производных, галоидоангидридами акриловых кислот легко образуются N-акрилоильные производные диметилцистеина, которые при $pH > 7$ циклизуются с образованием семичленных гетероциклических соединений типа 1-тиа-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептана [3].

Настоящее исследование показало, что при ацилировании эфира диметилцистеина α-ациламиноакриловыми кислотами в присутствии дициклогексилкарбодиимида одновременно с реакцией ацилирования происходит внутримолекулярная циклизация с образованием 1-тиа-3-ациламино-4-кето-5-аза-4-карбометокси-7,7-диметилциклогептана (II) ($R = C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$):

$$(CH_3)_2C(SH)-CHNH_2-COOCH_3 + CH_2{=}C(COOH)-NHCOR \rightarrow \left[(CH_3)_2C(SH)-CH(COOCH_3)-NH-CO-C(=CH_2)-NHCOR\right]$$

$$\swarrow \qquad \searrow$$

(II) — семичленный цикл: $(CH_3)_2C-S-CH_2-CHNHCOR-CO-NH-HC(COOCH_3)$

(III) — шестичленный цикл: $(CH_3)_2C-S-C(CH_3)(NHCOR)-CO-NH-HC(COOCH_3)$

Помимо реакции присоединения сульфгидрильной группы в β-положение акрилоильного остатка, приводящей к соединению (II), содержащему семичленный цикл, не могло считаться окончательно исключенным присоединением сульфгидрильной группы в α-положение акрилоильного остатка с образованием соединения, содержащего шестичленный цикл (III). Вопрос был решен синтезом соединения, заведомо обладающего структурой (III), и сопоставлением его со свойствами соединения (II). При ацилировании эфира диметилцистеина 2-бензилиден-4-метилпсевдооксазолоном (IV) получается 1-тиа-2-метил-2-фенацетиламино-3-кето-4-аза-5-карбометокси-6,6-диметилциклогексан (III)

$$(CH_3)_2C(SH)-CH(NH_2)-COOCH_3 + \underset{(IV)}{CH_3-C{=}N-C(=CHC_6H_5)-O-C(=O)} \rightarrow \left[(CH_3)_2C(-S-C(CH_3)(-N{=}C(CH_2C_6H_5)-O-C(=O)))-HCNH_2-COOCH_3\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_2C-S-C(CH_3)(NHCOCH_2C_6H_5)-CO-NH-HC(COOCH_3) \quad (III)$$

Как и следовало ожидать, соединение (II) ($R = CH_2C_6H_5$) по своим химическим свойствам резко отличалось от соединения (III) ($R = CH_2C_6H_5$). При кипячении (II) в 20%-ной HCl с количественным выходом получается β,β-диметиллантионин (V) и, соответственно, фенилуксусная и бензойная кислоты. Гидролиз в этих же условиях соединения (III) приводит только к продуктам разложения: пировиноградной, фенилуксусной кислотам, а также хлористому аммонию. При действии спиртовой щелочи на соединение (II) омыляется карбометоксильная группа с образованием свободной кислоты. Из соединения (III) только осторожным омылением 0,5 *N* раствором едкого натра в спирте удалось с плохим выходом получить свободную кислоту.

CH_3 CH_3 C—S—CH_2 >CHNHCOR; HC—NH—CO; $COOCH_3$ (II) $\xrightarrow{20\%\ HCl}$ CH_3 CH_3 C—S—CH_2—CH—NH_2 (COOH); HC—NH_2; COOH (V) + RCOOH

CH_3 CH_3 C—S—C(CH_3)—$NHCOCH_2C_6H_5$; HC—NH—CO; $COOCH_3$ (III) $\xrightarrow{20\%\ HCl}$ [CH_3 CH_3 C—S—C(CH_3)—$NHCOCH_2C_6H_5$ (COOH); HC—NH_2; COOH] →

→ { $CH_3COCOOH$; $C_6H_5CH_2COOH$; $(CH_3)_2$C(SH)—CH(NH_2)—COOH; NH_4Cl }

Таким образом было доказано, что продукт конденсации эфира диметилцистеина с α-фенацетиламиноакриловой кислотой действительно содержит семичленный цикл.

Известно, что простейшие алкилсульфиды галоидируются в α-положение к атому серы [4—6]. Изучение реакции галоидирования соединения (II) ($R = C_6H_5$) показало, что при действии N-хлорсукцинимида и N,N-дихлорбензолсульфамида легко получается моногалоидное соединение (VI) ($R = C_6H_5$) (1-тиа-2-хлор-3-бензоиламино-4-кето-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептан), однако последнее соединение легко теряет галоидоводород с образованием ненасыщенного соединения (VII) ($R = C_6H_5$) (1-тиа-3-бензоиламино-4-кето -5-аза-6-карбометокси-7,7- диметилциклогептен)

CH_3 CH_3 C—S—CH_2 >CHNHCOR; HC—NH—CO; $COOCH_3$ (II) → CH_3 CH_3 C—S—CH(Cl) >CHNHCOR; HC—NH—CO; $COOCH_3$ (VI) ($R = C_6H_5$) $\xrightarrow{-HCl}$

→ CH_3 CH_3 C—S—CH ⩵CNHCOR; HC—NH—CO; $COOCH_3$

(VII) ($R = C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$)

При хлорировании в этих же условиях N-фенацетильного производного (II) ($R = CH_2C_6H_5$), продукт хлорирования оказывается еще более неустойчивым, и в результате реакции выделяется только ненасыщенное

соединение (VII) ($R = CH_2C_6H_5$). Строение соединения (VII) ($R = C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$) находит подтверждение в ряде следующих превращений: гидролиз смесью муравьиной кислоты, HCl и воды приводит только лишь к удалению соответственно фенилуксусной и бензойной кислот, причем амидная связь в цикле в этих условиях не затрагивается. Образующееся в результате гидролиза промежуточное соединение 1-тиа-3-амино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогексен (VIII), вследствие особенности структуры, легко гидролизуется в насыщенный семичленный циклический кетон 1-тиа-2,3-дикето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептан (IX), выделенный в виде 2,4-динитрофенилгидразона

```
CH3 CH3
  \ /
   C — S —— CH
   |          \\
   |           C — NHCOR   ——————————————→
   |          /             HCOOH, HCl, H2O
  HC — NH — CO
   |
  COOCH3
       (VII)

   ⎡ CH3 CH3                ⎤                     CH3 CH3
   ⎢   \ /                  ⎥                       \ /
   ⎢    C — S —— CH         ⎥                        C — S —— CH2
→  ⎢    |          \\       ⎥ + RCOOH           →   |          \
   ⎢    |           C — NH2 ⎥                        |           C = O
   ⎢    |          /        ⎥                        |          /
   ⎢   HC — NH — CO         ⎥                       HC — NH — CO
   ⎢    |                   ⎥                        |
   ⎣   COOH                 ⎦                       COOH
          (VIII)                                        (IX)
```

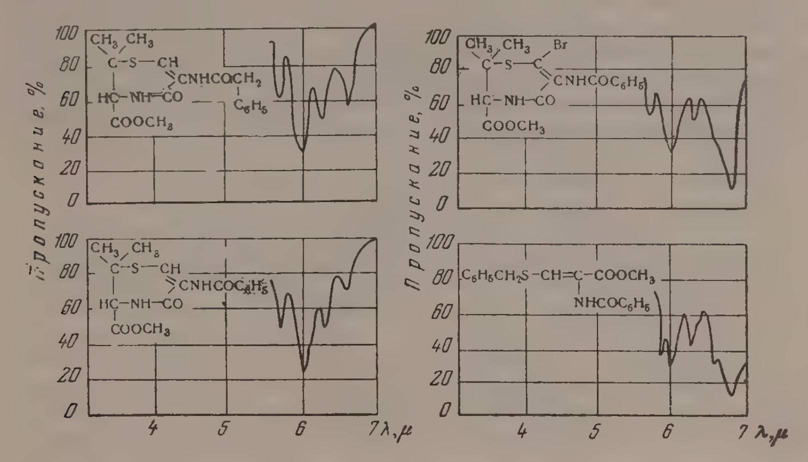
Гидролиз (VII) спиртовой щелочью приводит к соответствующим кислотам: $R = C_6H_5$; т. пл. 206—207°; $R = CH_2C_6H_5$; т. пл. 202—203°. Дальнейшее исследование свойств соединения (VII) показало, что оно легко галоидируется, причем обычно реакция галоидирования сопровождается отщеплением галоидоводорода. Так, при бромировании (VII) ($R = C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$) получается неустойчивый дибромид, который уже при перекристаллизации превращается в 1-тиа-2-бром-3-ациламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептен (X)

```
CH3 CH3                        ⎡ CH3 CH3        Br       ⎤        CH3 CH3        Br
  \ /                          ⎢   \ /         /         ⎥          \ /         /
   C — S —— CH                 ⎢    C — S —— CH  Br      ⎥           C — S —— C
   |          \\       Br2     ⎢    |          \ /       ⎥  —HBr     |         \\
   |           CNHCOR ——→      ⎢    |           CNHCOR   ⎥  ——→      |          CNHCOR
   |          /                ⎢    |          /         ⎥           |         /
  HC — NH — CO                 ⎢   HC — NH — CO          ⎥          HC — NH — CO
   |                           ⎢    |                    ⎥           |
  COOCH3                       ⎣   COOCH3                ⎦          COOCH3
       (VII)                                                             (X)
         ↖———————————————————— Zn/C2H5OH ————————————————————————————/
```

При действии на вещество (VII) ($R = C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$) N-бромсукцинимида также образуется вещество (X) ($R = C_6H_5$, $CH_2C_6H_5$).

Поведение брома в соединении (X) по своей устойчивости напоминает поведение брома в α-бромтиофене. При щелочном гидролизе в соединении (X) омыляется только карбметоксильная группа, бром сохраняется. Бром не удаляется также и при действии амида натрия в жидком аммиаке. При действии восстановительных агентов, например кипячением (X) в спирте в присутствии цинковой пыли, бром элиминируется и образуется исходное соединение (VII). Таким образом и реакция галоидирования и образование при кислом гидролизе циклического кетона доказывали, что соединение (VII) является ненасыщенным семичленным цикли-

ческим соединением. Присутствие в соединении (VII) винилсульфидной группировки было подтверждено обнаружением в ИК-спектре (VII) характерной для этой группировки частоты, равной 6,3 μ [7,8]. Для сравнения были сняты спектры модельных соединений, заведомо содержащих винилсульфидные группировки (см. фиг.).



О попытках получения подобного рода семичленных ненасыщенных соединений сообщил Зюс [9]. При конденсации N-фенацетурилдиметилцистеина с этиловым эфиром ортомуравьиной кислоты Зюс выделил продукт конденсации с т. пл. 118—130°, которому он приписал структуру 1-тиа-3-фенацетиламино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептена. Однако строение полученного соединения автором ничем не было доказано и, по-видимому, более вероятной для этого соединения является приведенная ниже структура (XI)

$$(CH_3)_2C(SH)-CH(COOH)-NHCOCH_2NHCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{(RO)_3CH} \text{(XI)}$$

(XI): $(CH_3)_2C$ — S — CH—N—$COCH_2C_6H_5$; $CH(COOH)$———N; CH_2; C=O (цикл)

По-видимому, соединение, полученное недавно Струковым [10] конденсацией диметилцистеина с 2-фенил-4-хлорметиленоксазолоном-5, с т. пл. 175—178°, которому Струков приписал структуру 1-тиа-3-бензоиламино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептена, также имеет иное строение. Шихан [8, 11] показал, что в некоторых случаях циклизация α, β, γ-изомеров, производных пенициллоиновых кислот, приводит не к пенициллину, а к ненасыщенным семичленным циклическим соединениям, отличающимся от соединений, полученных нами только ациламидными группами

$$\underset{\substack{|\\ HC-NH \\ |\\ COOCH_3}}{(CH_3)_2C-S}\!\!>\!CH-\underset{\substack{|\\COOH}}{CH}-R \xrightarrow{POCl_3} \underset{\substack{|\\ HC-NH-CO \\ |\\ COOCH_3}}{(CH_3)_2C-S-CH}\!\!>\!C-R$$

$R = NHSO_2CH_2C_6H_5$

Выше было показано, что конденсация диметилцистеина с 2-бензилиден-4-метилпсевдооксазолоном приводит к 1-тио-2-метил-2-фенацетиламино-3-кето-4-аза-5-карбометокси-6,6-диметилциклогексану (III). При конденсации эфира диметилцистеина с 2-бензилиден-4-галоидометилпсевдооксазолоном также получается шестичленное циклическое соединение 1-тиа-2-галоидометил-2-фенацетиламино-3-кето-4-аза-5-карбометокси-6,6-диметилциклогексан (XII) ($R = CH_2C_6H_5$). Аналогичное соединение 1-тиа-2-галоидометил-2-бензоиламино-3-кето-4-аза-5-карбометокси-6,6-диметилгексан (XII) ($R = C_6H_5$), отличающееся от (XII) только ацильным остатком, было получено нами ранее при конденсации диметилцистеина с 2-фенил-4-ацетокси-4-галоидометилоксазолоном [12]

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C{-}SH \\ | \\ HC{-}NH_2 \\ | \\ COOCH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CH_2Hal \\ | \\ C{=}N \\ | \quad | \\ CO \;\; C{=}CHC_6H_5 \\ \diagdown O \diagup \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{c} (CH_3)_2C{-}S{-}C(CH_2Hal){-}N \\ | \qquad\qquad | \qquad \| \\ HC{-}NH_2 \quad CO \;\; C{-}CH_2C_6H_5 \\ | \qquad\qquad \diagdown O \diagup \\ COOCH_3 \end{array} \right] \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} (CH_3)_2C{-}S{-}C(CH_2Hal){-}NHCOR \\ | \qquad\qquad | \\ HC{-}NH{-}CO \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$$

(XII)

($Hal = Cl, Br$; $R = C_6H_5, CH_2C_6H_5$).

Совершенно неожиданным явился факт чрезвычайно легкого превращения соединения (XII) в ненасыщенное семичленное циклическое соединение, идентичное 1-тиа-3-ациламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептену (VII). Это превращение может быть объяснено ниже приводимой схемой, предусматривающей образование промежуточного соединения (XIII), содержащего этиленсульфониевую группировку

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C{-}S{-}C(CH_2Hal){-}NHCOR \\ | \qquad\qquad | \\ HC{-}NH{-}CO \\ | \\ COOCH_3 \\ (XII) \end{array} \rightarrow \left[\begin{array}{c} (CH_3)_2C{-}\overset{+}{S}{<}\overset{CH_2}{\underset{}{C}} \\ | \qquad\qquad | \\ HC{-}NH{-}CO \\ | \\ COOCH_3 \end{array} \right]^{+} Cl' \rightarrow \begin{array}{c} (CH_3)_2C{-}S{-}CH \\ | \qquad\qquad \diagdown \\ \qquad\qquad\quad C{-}NHCOR \\ | \qquad\qquad \diagup \\ HC{-}NH{-}CO \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$$

(XII) (XIII) (VII)

($Hal = Cl, Br$; $R = C_6H_5, CH_2C_6H_5$)

Так, при нагревании соединения (XII) до температуры плавления или при кипячении его в спирте или при действии пиридина легко получается соединение (VII). При действии на (XII) спиртовых растворов щелочей одновременно с изомеризацией омыляется карбометоксильная группа с образованием 1-тиа-3-ациламино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Тиа-3-ациламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептан (II) ($R = CH_2C_6H_5, C_6H_5$). К 1,0 *г* (0,005 *М*) α-фенацетиламиноакриловой кислоты в 30—40 *мл* $CHCl_3$ прибавляли 1,10 *г* (0,006 *М*) дициклогек-

силкарбодиимида и 0,8 *г* (0,005 *М*) метилового эфира β,β-диметилцистеина. Раствор нагревали 1 час при 40—50°; выпавший осадок дициклогексилмочевины отфильтровывали, фильтрат промывали последовательно разбавленной HCl, раствором $NaHCO_3$, водой и сушили над $CaCl_2$. Хлороформ удаляли в вакууме, к остатку прибавляли эфир. Получили 1,4 *г* (80%) соединения (II) ($R = CH_2C_6H_5$) с т. пл. 167° (из спирта). Найдено: C 58,36; H 6,45; S 9,18; N 8,06%. $C_{17}H_{22}O_4N_2S$. Вычислено: C 58,28; H 6,28; S 9,14; N 8,00%. Аналогичным способом из α-бензоиламиноакриловой кислоты и метилового эфира диметилцистеина получили соединение (II) ($R = C_6H_5$) с т. пл. 185° (из спирта). Найдено C 57,28; H 6,00; S 9,24; N 8,26%. $C_{16}H_{20}O_4N_2S$. Вычислено: C 57,11; H 5,92; S 9,52; N 8,33%. Омылением соединения (II) ($R = CH_2C_6H_5$) 1 *N* спиртовой NaOH получили 1-тиа-3-фенацетиламино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептан с т. пл. 200—201° (с разложением.). Найдено C 57,17; H 6,06; S 9,29; N 8,47%. $C_{16}H_{20}O_4N_2S$. Вычислено C 57,11; H 5,92; S 9,52; N 8,33%.

1-Тиа-2-метил-2-фенацетиламино-3-кето-4-аза-5-карбометокси-6,6-диметилциклогексан (III) ($R = CH_2C_6H_5$). а) К раствору 0,37 *г* (0,002 *М*) свежеприготовленного 2-бензилиден-4-метилпсевдооксазолона в 10 *мл* эфира прибавляли 2 *мл* ледяной уксусной кислоты и 0,32 *г* (0,002 *М*) эфира диметилцистеина. Через 24 часа при 20° раствор промывали последовательно разбавленной HCl, водой и сушили над $MgSO_4$. Эфир отгоняли. Получили 0,4 *г* (50%) соединения (III) с т. пл. 179—180° (из этилацетата). Найдено: C 58,19; H 6,40; S 9,09; N 7,88 %. $C_{17}H_{22}O_4N_2S$. Вычислено: C 58,28; H 6,28; S 9,14; N 8,00%.

б) К 0,7 *г* (0,0025 *М*) α-фенацетиламино-β-бромпропионовой кислоты в 3,5 *мл* диэтилфосфита прибавляли 0,64 *г* (0,0025 *М*) тетраэтилпирофосфита. Раствор нагревали 3 мин. на кипящей водяной бане, охлаждали до 20° и прибавляли 0,4 *г* (0,0025 *М*) метилового эфира диметилцистеина. Через 24 часа диэтилфосфит отгоняли на кипящей водяной бане при 18 *мм*. Остаток обрабатывали раствором $NaHCO_3$, кристаллический осадок отфильтровывали, промывали водой, 10%-ной H_2SO_4 и вновь водой. Получили 0,34 *г* (40%) вещества с т. пл. 178—180° (из этилацетата), идентичного веществу, полученному по способу (а). Омыление соединения (III) рассчитанным количеством 0,5 *N* раствором спиртовой NaOH получили 1-тиа-2-метил-2-фенацетиламино-3-кето-4-аза-5-карбокси-6,6-диметилциклогексан с т. пл. 225° (с разложением) из 50%-ного спирта. Найдено: C 57,07; H 6,12; S 9,45%. $C_{16}H_{20}O_4N_2S$. Вычислено: C 57,14; H 5,95; S 9,51%.

Гидролиз вещества (II) ($R = CH_2C_6H_5$, C_6H_5) 20%-ной HCl. 0,4 *г* соединения (II) ($R = CH_2C_6H_5$) смешивали с 5—6 *мл* 20%-ной HCl и кипятили в течение 3 час. После охлаждения отфильтровывали 0,12 *г* фенилуксусной кислоты, фильтрат экстрагировали эфиром и упаривали в вакууме досуха. Остаток растворяли в 2 *мл* абсолютного спирта и прибавляли 2—3 капли пиридина. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, промывали абсолютным спиртом. Получили 0,2 *г* (70%) диметиллантионина (V) с т. пл. 240—242° (с разложением) из водного спирта. Найдено: C 40,62; H 6,85; S 13,51; N 11,73% (по Ван-Слайку). $C_8H_{16}O_4N_2S$. Вычислено: C 40,67; H 6,77; S 13,59; N 11,86%. При гидролизе в аналогичных условиях соединения (II) ($R = C_6H_5$) получили бензойную кислоту и соединение (V) с выходами соответственно 90 и 70%.

Гидролиз вещества (III) 20%-ной HCl. 0,2 *г* вещества (III) смешивали с 3 *мл* 20%-ной HCl и кипятили в течение 3 час. После охлаждения выпавшую фенилуксусную кислоту отфильтровывали, а из маточника после прибавления 2,4-динитрофенилгидразина получили 2,4-динитрофенилгидразон пировиноградной кислоты.

1-Тиа-2-хлор-3-бензоиламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептан (VI) ($R = C_6H_5$). а) 6,5 *г* (0,025 *М*) вещества (II) ($R = C_6H_5$) растворяли в 70 *мл* CCl_4, прибавляли 3 *г* (0,025 *М*) N-хлорсукцинимида и 3—4 *мг* перекиси бензоила. Раствор нагревали с обратным холодильни-

ком 1,5—2 часа, охлаждали, выпавший сукцинимид отфильтровывали, фильтрат промывали водой и сушили над $CaCl_2$. CCl_4 удаляли в вакууме, остаток обрабатывали эфиром. Получили 3 *г* (40%) соединения (VI) ($R = C_6H_5$) с т. пл. 163° (с разложением) из смеси дихлорэтана и CCl_4. Найдено: C 50,94; H 5,25; N 7,88; Cl 9,07%. $C_{16}H_{19}O_4N_2SCl$. Вычислено: C 51,82; H 5,12; N 7,55; Cl 9,44%. Из маточника после отделения вещества (VI) выделили 2 *г* 1-тиа-3-бензоиламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептена (VII) ($R = C_6H_5$) с т. пл. 156° (из спирта). Найдено: C 57,44; H 5,47; S 9,58; N 8,37%. $C_{16}H_{18}O_4N_2S$. Вычислено: C 57,48; H 5,38; S 9,58; N 8,38%.

б) 0,5 *г* 1-тиа-2-хлорметил-2-бензоиламино-3-кето-4-аза-5-карбометокси-6,6-диметилциклогексана нагревали при температуре 145—150° (1 *мм*) в течение 12 мин. Плав растирали с эфиром. Получили 0,35 *г* вещества, идентичного соединению (VII) ($R = C_6H_5$) с т. пл. 154—156°. Омылением вещества (VII) ($R = C_6H_5$) 0,5 *N* спиртовым раствором NaOH получили 1-тиа-3-бензоиламино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептен с т. пл. 205—206°. Найдено: C 55,95; H 5,3; S 10,05; N 8,84%. $C_{15}H_{16}N_2O_4S$. Вычислено: C 56,24; H 5,0; S 10,00; N 8,75%. Эта же кислота была выделена с выходом 75% после обработки 0,37 *г* (0,001 *M*) вещества (VI) ($R = C_6H_5$) раствором амида калия (0,003 *M*) в жидком аммиаке.

1-Тиа-3-фенацетиламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептен (VII) ($R = CH_2C_6H_5$). а) К 0,7 *г* (0,002 *M*) вещества (II) ($R = CH_2C_6H_5$) в 10 *мл* CH_2Cl_2 прибавляли 0,3 *г* (0,0025 *M*) N-хлорсукцинимида в 5 *мл* CH_2Cl_2 и 2—3 *мг* перекиси бензоила. Раствор оставляли на 20 час. при 20°, затем CH_2Cl_2 удаляли в вакууме, остаток промывали водой. Получили 0,5 *г* (70%) вещества (VII) ($R = CH_2C_6H_5$) с т. пл. 185° (из спирта). Найдено: C 58,35; H 5,72; S 9,26; N 8,06%. $C_{17}H_{20}O_4N_2S$. Вычислено: C 58,62; H 5,75; S 9,20; N 8,05%.

б) К раствору 0,4 *г* вещества (X) ($R = CH_2C_6H_5$) в 6—7 *мл* спирта прибавляли 3 *г* цинковой пыли, и смесь кипятили в течение 8—10 час. Получили 0,3 *г* вещества с т. пл. 182—184°, идентичного веществу (VII) ($R = CH_2C_6H_5$).

в) 0,5 *г* вещества (XII) (Hal = Cl, $R = CH_2C_6H_5$) нагревали в течение 10 мин. при 160° и 4 *мм* рт. ст. Получили 0,2 *г* вещества с т. пл. 185° (из спирта), идентичного веществу (VII) ($R = CH_2C_6H_5$). В аналогичных условиях из 0,5 *г* вещества (XII) (Hal = Br, $R = CH_2C_6H_5$) получили 0,17 *г* вещества (VII) ($R = CH_2C_6H_5$). Омылением соединения (VII) ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$) 0,5 *N* водным раствором NaOH получили 1-тиа-3-фенацетиламино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептен с т. пл. 203° (с разложением). Найдено: C 57,05; H 5,38; S 10,38; N 8,16%. $C_{16}H_{18}O_4N_2S$. Вычислено: C 57,48; H 5,42; S 9,58; N 8,37%.

2,4-Динитрофенилгидразон 1-тиа-2,3-дикето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептана (IX). 0,9 *г* (0,003 M) вещества (VII) ($R = C_6H_5$) нагревали при 80° в 9 *мл* HCOOH, содержащей 1,8 *г* сухого HCl. Через час раствор охлаждали и упаривали досуха при 20°. Остаток экстрагировали эфиром, нерастворившаяся в эфире часть 0,3 *г* вещества оказалась смесью соединения (VII) и NH_4Cl (0,04 *г*). Эфирный экстракт упаривали, взмучивали в холодной воде, нерастворившуюся в воде бензойную кислоту отфильтровывали и к фильтрату прибавляли 0,5%-ный раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2 *N* HCl. Получили 0,3 *г* вещества (IX) с т. пл. 237° (из диоксана). Найдено: C 42,32; H 3,76; S 8,06; N 16,49%. $C_{11}H_{15}O_7N_5S$. Вычислено: C 42,30; H 3,78; S 8,05; N 17,6%. После нагревания 0,5 *г* вещества (VII) ($R = CH_2C_6H_5$) в смеси 1 : 1 : 1 HCOOH, HCl, H_2O получили фенилуксусную кислоту и 2,4-динитрофенилгидразон вещества (IX).

1-Тиа-2-бром-3-ацилламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептен (X) ($R = CH_2C_6H_5$, C_6H_5). К раствору 0,69 *г* (0,002 *M*) вещества (VII) ($R = CH_2C_6H_5$) в 100 *мл* CCl_4 прибавляли 0,35 *г* (0,002 *M*) N-бромсукцинимида и нагревали 1,5—2 часа. CCl_4 отгоняли, остаток про-

мывали водой. Получили 0,65 г (75%) вещества (X) (R = $CH_2C_6H_5$) с температурой плавления после перекристаллизации из спирта 192—194° (с разложением). Найдено: С 47,66; Н 4,41; N 6,48; Br 18,40%. $C_{17}H_{19}O_4 \cdot N_2SBr$. Вычислено: С 47,77; Н 4,45; N 6,55; Br 18,73%. 17

Аналогичным способом при действии N-бромсукцинимида на вещество (VII) (R = C_6H_5) получили соединение (X) (R = C_6H_5) с т. пл. 198—200° (с разложением) из спирта. Найдено: С 46,20; Н 4,21; N 6,61; В 19,86%. $C_{16}H_{17}O_4N_2SBr$. Вычислено: С 46,50; Н 4,12; N 6,77; В 19,35%. 18

Соединение (X) (R = $CH_2C_6H_5$, C_6H_5) было получено также бромированием соединения (VII) (R = $CH_2C_6H_5$, C_6H_5) раствором брома в $CHCl_3$ и действием избытка N-бромсукцинимида на соединение (II) (R = $CH_2 \cdot C_6H_5$, C_6H_5). Омылением вещества (X) (R = C_6H_5) 1N спиртовой NaOH или действием KNH_2 в жидком аммиаке получили с почти количественным выходом 1-тиа-2-бром-3-бензоиламино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептен с т. пл. 232—234° (с разложением) из спирта. Найдено: С 45,67, Н 4,23; N 6,84; Br 20,61%. $C_{15}H_{14}O_4N_2SBr$. Вычислено: С 45,35; Н 3,77; N 7,05; Br 20,13%. 11

1-Тиа-2-галоидометил-2-фенацетиламино-3-кето-4-аза-5-карбометокси-6,6-диметилциклогексан (XII) (Hal = Cl, Br, R = $CH_2C_6H_5$). 2,2 г (0,01 M) 2-бензилиден-4-хлорметилпсевдооксазолона-5 растворяли в 3 мл абсолютного $CHCl_3$, прибавляли 1,35 г ледяной уксусной кислоты, охлаждали до 0—5° и прибавляли 1,7 г (0,012 M) метилового эфира диметилцистеина в 3 мл $CHCl_3$. Через 2 часа после исчезновения реакции на непрореагировавший оксазолон раствор последовательно промывали водой, разбавленной HCl, раствором $NaHCO_3$, водой и сушили над $MgSO_4$. $CHCl_3$ отгоняли в вакууме, остаток взмучивали в 5 мл эфира. Получили 2,75 г (70%) вещества с т. пл. 120°, которое обрабатывали горячим бензолом (20 мл); осадок отфильтровывали, получали 0,4 г (10%) вещества *А* с т. пл. 154° (с разложением из этилацетата). Бензольный раствор упаривали до начала кристаллизации. Получили 1,5 г (40%) вещества *Б* с т. пл. 119—120° (с разложением). *А* и *Б* являются полиморфной разностью вещества (XII) (Hal = Cl, R = $CH_2C_6H_5$). *А*. Найдено: С 53,12; Н 5,42; N 7,15%. *Б*. Найдено: С 53,05; Н 5,47; N 7,02%. $C_{17}H_{21}O_4N_2SCl$. Вычислено: С 53,05; Н 5,46; N 7,28%. 20

В аналогичных условиях из 2-бензилиден-4-бромметилпсевдооксазолона получили вещество (XII) (Hal = Br, R = $CH_2C_6H_5$) с т. пл. 130—131° (из спирта). Найдено: С 47,07; Н 4,81; N 6,46%. $C_{17}H_{21}O_4N_2SBr$. Вычислено: С 47,55; Н 4,89; N 6,52%.

Пользуемся случаем выразить благодарность С. С. Дубову за исследование инфракрасных спектров.

ВЫВОДЫ

1. Конденсацией эфира диметилцистеина с α-ациламиноакриловыми кислотами синтезированы семичленные гетероциклические соединения, 1-тиа-3-ацидамино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептаны, которые путем последовательных реакций галоидирования и дегидрогалоидирования превращены в новые изомеры фенил- и бензилпенициллина 1-тиа-3-ациламино-4-кето-5-аза-6-карбокси-7,7-диметилциклогептены-2,3.

2. Показана изомеризация шестичленных циклов в ненасыщенные семичленные соединения на примере превращения 1-тиа-2-галоидометил-2-ациламино-3-кето-4-аза-5-карбометокси-6,6-диметилциклогексана (XII) в 1-тиа-3-ациламино-4-кето-5-аза-6-карбометокси-7,7-диметилциклогептен (VII).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц и Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 1037.
2. И. Л. Кнунянц и Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 834.
3. И. Л. Кнунянц и М. Г. Линькова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 62; И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева и М. Г. Линькова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 71.
4. W. E. Truce, G. H. Birum, E. T. McBee, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3594 (1952).
5. F. G. Bordwell, B. M. Pitt, J. Amer. Chem. Soc. 77, 572 (1955).
6. H. Richtzenhain, B. Alfredsson, Chem. Ber. 86, 142 (1953).
7. C. C. Price, H. Morita, J. Amer. Chem. Soc. 75, 4747 (1953).
8. J. C. Sheehan, P. A. Cruickshank, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3680 (1956).
9. O. Süs, Liebigs. Ann. Chem. 561, 31 (1948).
10. И. Т. Струков, Ж. общ. химии, 27, 432 (1957).
11. J. C. Sheehan, P. A. Cruickshank, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3683, (1956).
12. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, З. В. Беневоленская и И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 834.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ, В. Т. АЛЕКСАНЯН, Х. Е. СТЕРИН и Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 1. О ЖИДКИХ ПРОДУКТАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НАД КАТАЛИЗАТОРОМ ЗАКИСЬ НИКЕЛЯ — АЛЮМОСИЛИКАТ

При полимеризации этилена обычно получается широкая гамма продуктов уплотнения [1]. Даже при мягких условиях проведения процесса, помимо газообразного димера — бутена, образуются жидкие продукты полимеризации. Над никелевым катализатором на пористом носителе при 240—360° и атмосферном давлении из этилена одновременно с бутенами получены [2] жидкие продукты, среди которых основным компонентом был гексен. В присутствии кобальта на угле при 40° и 50 *атм* вместе с бутенами образовалась [3] жидкая смесь углеводородов, содержавшая 60% гексенов, 20% октенов, 10% деценов, 5% додеценов, 2% тетрадеценов и 3% вышекипящих олефинов. Все полученные олефины были главным образом нормального строения и содержали четное число атомов углерода в молекуле. Этилен при 200° и атмосферном давлении под действием триэтилалюминия превращался [4] в смесь углеводородов, содержавшую 60% этилена, 30% бутена и небольшое количество гексена-1 и октена-1. Из газовой смеси, состоявшей из 45% этилена и 55% водорода, над пропиточным контактом NiO-алюмосиликат при 40°, 20 *атм* и объемной скорости 600 час$^{-1}$ получен [5] полимеризат, содержавший углеводороды только с четным числом атомов углерода в молекуле, а именно 50% бутенов, 16% гексенов, 13% октенов, 11% деценов и 10% додеценов и вышекипящих.

Целью настоящей работы является изучение состава жидких продуктов, полученных наряду с бутенами полимеризацией этилена при 275°, атмосферном давлении и объемной скорости исходного газа 1200 час$^{-1}$, над катализатором закись никеля на синтетическом мелкосферическом алюмосиликате. Методика приготовления катализатора, описанная ранее [6], аналогична использованной позднее * при получении подобного катализатора для полимеризации олефинов другими авторами [5], а также приведенной в патентной литературе [7]. Описание самих опытов по полимеризации этилена будет дано в другом сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкий продукт полимеризации этилена, взятый для исследования, имел после сушки над безводной сернокислой медью d_4^{20} 0,6887; n_D^{20} 1,4100 и бромное число 174. Поскольку в этом продукте частично оставался в растворенном состоянии димер — бутен, последний удалялся разгонкой на

* Применимость катализатора закись никеля на синтетическом алюмосиликате в реакции димеризации и полимеризации этилена и других олефинов подробным образом исследовалась в Лаборатории каталитического синтеза Института органической химии АН СССР уже в 1950 г. [6].

Таблица 1

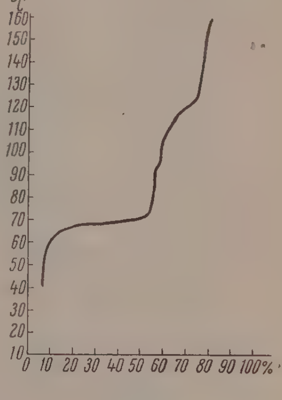
№ фракции	Т. кип. фракции в °С	Выход фракции в объемн. %	d_4^{20}	n_D^{20}	Бромное число	Содержание непредельных в %	C_n
I	20—30	3,6	0,6486 при 15°	1,3779 при 15°	229,4	100,0	C_5
II	30—40	3,8	0,6490 при 15°	1,3755	215,7	94,6	
III	40,0—58,0	2,3	0,6675	1,3848	174,8	76,5	C_5 и C_6
IV	58,0—67,0	8,1	0,6767	1,3905	178,1	93,5	C_6
V	67,0—67,7	4,3	0,6828	1,3963	188,5	99,3	
VI	67,7—67,8	13,1	0,6835	1,3968	187,4	98,2	
VII	67,8—69,0	8,1	0,6849	1,3970	185,6	98,0	
VIII	69,0—70,1	5,4	0,6912	1,3990	188,3	99,0	
IX	70,1—71,0	5,5	0,6963	1,4038	192,1	101,0	C_7
X	71,0—105,5	7,6	0,7123	1,4108	202,1	124,5	
XI	105,5—113,5	4,3	0,7266	1,4130	169,5	119,0	C_8
XII	113,5—126	10,0	0,7293	1,4188	151,1	106,0	
XIII	126—158	4,5	0,7668	1,4355	159,1	125,0	C_9
XIV	158—217	5,0	0,8117	1,4618	109,6	106,0	C_{10}—C_{13}
XV	217—308	4,3	0,8892	1,5100	81,1	107,0	C_{13}—C_{17}
XVI	308—310	0,4	0,9401	1,5428	58,0	86,5	C_{18} и выше
Остаток и потери		9,7					
Исходный полимеризат		100	0,6887	1,4100	174	106,9	

низкотемпературной колонке типа Дэвиса. Для разгонки было взято 275 *мл* жидкого продукта полимеризации; кипение началось при 1°(763 *мм*). В интервале 1—4° перегнано и собрано в ловушке, охлаждавшейся при —70°, 52 *мл* жидкого продукта, что составляет 18,9% (по объему) на взятый полимеризат. Этот продукт оказался бутеном-2, строение которого было доказано на основании определения упругости пара [8]. Не содержащий бутена жидкий полимеризат в количестве 223 *мл* был на той же колонке освобожден также от углеводородов C_5, которые были собраны в двух фракциях: фракция I с т. кип. 20—30° (3,6%) и фракция II с т. кип. 30—40° (3,8%) (табл. 1). Выход фракций в табл. 1 рассчитан на жидкий полимеризат, освобожденный от углеводородов C_4. Таким образом, содержание углеводородов C_5 составляет 7,4%.

Далее полимеризат разгонялся на колонке с насадкой из металлических одновитковых спиралей эффективностью в 90 теоретических тарелок, в пределах 40—158°, причем в этом интервале отогналось 73,2%. Кривая разгонки дана на фиг. 1. Остаток перегонялся из колбы Фаворского в пределах 158—310°. Отогналось в этом интервале 9,7%.

Все отобранные фракции и их константы приведены в табл. 1. Как видно из значений бромных чисел и констант, приведенных в табл. 1

фракции в основном представляли собой смесь моноолефинов; высшие фракции имели несколько более высокое бромное число, чем это следует для моноолефинов. Из фиг. 1 видно, что тримеры — гексены составляют ~45% жидкого продукта полимеризации и в основном кипят в пределах 67—69°. На долю тетрамеров — октенов приходится ~15% полимеризата. Более высококипящие углеводороды составляют ~25%. Из полимеризата выделены также фракции, соответствующие углеводородам с нечетным числом атомов углерода в молекуле (C_7, C_9) помимо C_5.



Фиг. 1

Фракции I — XII (табл. 1) были исследованы методом комбинационного рассеяния света. Необходимо отметить, что определение индивидуального углеводородного состава олефиновых фракций по их спектрам рассеяния, в отличие от анализа бензиновых фракций, является весьма трудной, а иногда практически невыполнимой задачей из-за отсутствия необходимых спектров индивидуальных олефинов. Анализ литературных данных, полученных в большинстве случаев методом фотографической регистрации спектров при визуальной оценке интенсивностей [9], показывает, что вещества, выдаваемые за индивидуальные углеводороды, чаще всего представляют собой смеси геометрических изомеров. Некоторая часть спектров была получена методом фотоэлектрической регистрации, причем интенсивности линий выражены в единой шкале [10] и их можно эмпирически пересчитать с известной точностью в единицы принятой у нас шкалы и использовать для аналитических целей. Однако эти спектры обладают другим серьезным недостатком: в результате недостаточной чувствительности фотоэлектрической установки не зарегистрированы слабые линии, которые при фотографировании получаются и не могут быть интерпретированы. Тем же недостатком обладают, по-видимому, и некоторые спектры, полученные фотографическим путем. Этим можно объяснить тот факт, что, например, во фракции II не расшифрован ряд сравнительно ярких линий (505, 872, 816, 1253), хотя спектры всех углеводородов, выкипающих в этой области температур, нам известны.

Поскольку выполнить полный анализ индивидуального углеводородного состава не представлялось возможным, мы ограничились определением узкогруппового состава фракций. Для этой цели использована установленная Губо [9] связь между типом замещения этиленовой группы и положением линии, характеризующей валентное колебание двойной связи. Таким путем можно оценить относительное содержание углеводородов, объединяемых по строению в следующие группы: I. $H_2C = CHR$, II. $H_2C = CRR$ и $RHC = CHR$ (цис), III. $RHC = CHR$ (транс), $RHC = CRR$ и $RRC = CRR$.

В некоторых случаях удается различить олефины $CH_2 = CRR$ и $RHC = CHR$ (цис), составляющие группу II, так как для первых $\nu_{C=C} \approx 1648$—52 *см*$^{-1}$, для вторых $\nu_{C=C} \approx 1656$—69 *см*$^{-1}$. В отдельных случаях можно было установить присутствие тех или иных индивидуальных олефинов или смеси цис- и транс-изомеров.

Результаты оптического исследования фракций I—IX (табл. 1) представлены в табл. 2.

Во фракциях X—XII (табл. 1), не содержавших олефинов I группы, найдено олефинов II группы 30, 30 и 15%, а III группы — 70, 70 и 85% соответственно. Во фракции X обнаружен цис-3-метилпентен-2.

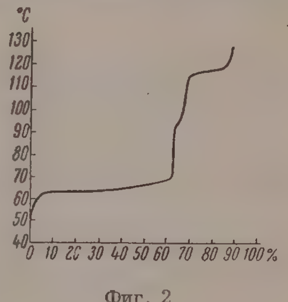
Из приведенных данных видно, что в полимеризате среди углеводородов C_5 установлено присутствие больших количеств 2-метилбутена-2, а также

Таблица 2

Фракции (т. кип. в °С)	Групповой и индивидуальный состав фракций				Фракции (т. кип. в °С)	Групповой и индивидуальный состав фракций			
	номер группы	количество в %	индивидуальные олефины	примечание		номер группы	количество в %	индивидуальные олефины	примечание
I	I	15	3-Метилбутен-1	Мало	V	II	25	цис-Гексен-2	Мало
			Пентен-1	»				цис-Гексен-3	»
(20—30)	II	30	2-Метилбутен-1	»	(67,1—67,7)	III	75	транс-Гексен-2	»
			цис-Пентен-2	»				транс-Гексен-3	»
	III	55	2-Метилбутен-2	Много				2-Метилпентен-2	Много
II	I	10	3-Метилбутен-1	Мало				транс-3-Метилпентен-2	Мало
			Пентен-1	»	VI	II	10	цис-Гексен-2	»
(30—40)	II	35	цис-Пентен-2	Много	(67,7—67,8)			цис-Гексен-3	»
	III	55	2-Метилбутен-2	»				2-Метилпентен-2	»
			транс-Пентен-2	Мало		III	90	транс-3-Метилпентен-2	Много
III	I	50	4-Метилпентен-1	»				транс-Гексен-2	Мало
			3-Метилпентен-1	Много				транс-Гексен-3	»
(40,4—57,9)	II	15	2,3-Диметилбутен-1	Мало	VII	II	20	цис-Гексен-2	»
			цис-4-Метилпентен-2	»	(67,8—68,8)	III	80	транс-Гексен-2	»
	III	35	2-Метилбутен-2	»				транс-3-Метилпентен-2	»
			транс-4-Метилпентен-2	»				2-Метилпентен-2	Следы
IV	I	35	Гексен-1	Много	VIII	II	40	цис-Гексен-2	Много
			цис-4-Метилпентен-2	Мало				транс-Гексен-2	Мало
	II	45	2-Метилпентен-1	Много	(69,0—70,1)	III	60	транс-3-Метилпентен-2	Следы
			цис-Гексен-3	Мало				цис-3-Метилпентен-2	Мало
(57,9—66,9)	III	20	транс-4-Метилпентен-2	»	IX	II	20	цис-Гексен-2	»
			транс-Гексен-3	»	(70,3—71)	III	80	транс-Гексен-2	»
			2-Метилпентен-2	»				цис-3-Метилпентен-2	Много
			транс-3-Метилпентен-2	»					

2-метилбутена-1, транс- и цис-пентена-2, и, наконец, пентена-1 и 3-метилбутена-1; из тримеров этилена — углеводородов C_6 — найдены в значительных количествах 3—метилпентен-1, цис-3-метилпентен-2, в несколько меньших количествах — транс-3-метилпентен-2, 2-метилпентен-1, 2-метилпентен-2 и 4-метилпентен-2 (цис- и транс-формы); удалось установить также присутствие небольших количеств 4-метилпентена-1, 2,3-диметилбутена-1, гексена-1, гексена-2 (цис- и транс-форм) и гексена-3 (цис- и транс-форм).

Полимеризат был исследован также с применением химических методов, в частности, для уточнения вопроса о наличии в нем шестичленных нафтенов и ароматических углеводородов. Углеводороды этих рядов обнаружены не были. Широкая фракция полимеризата (т. кип. 50—180°; d_4^{20} 0,7051; n_D^{20} 1,4094; бромное число 172) была прогидрирована при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии катализатора Pt на угле, приготовленного по Зелинскому и содержавшего 20% Pt. В этих условиях гидрируются только олефины. Гидрогенизат (d_4^{20} 0,6838; n_D^{20} 1,3952; бромное число 5) был в количестве 215 *г* подвергнут хроматографированию на силикагеле, в результате чего были получены две фракции: фракция I 200 *мл*; d_4^{20} 0,6740; n_D^{20} 1,3822; бромное число 0,0 и фракция II, 9 *мл*; d_4^{20} 0,7441; n_D^{20} 1,4115; бромное число 120,0.



Фиг. 2

Фракция I была разогнана на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок с насадкой из металлических одновитковых спиралей в пределах 50—128°. Кривая разгонки приведена на фиг. 2. Остаток перегонялся из колбочки Фаворского. Отобранные фракции и их свойства приведены в табл. 3.

Таблица 3

Фракции	Пределы кипения в °С	Количество в объемн. % от разгоняемого полимеризата (фр. I)	d_4^{20}	n_D^{20}	C_n
I	50—63	10,5	0,6526	1,3720	C_6
II	63—64	25,0	0,6580	1,3745	C_6
III	64—66	12,5	0,6582	1,3750	C_6
IV	66—68	10,0	0,6585	1,3750	C_6
V	68—69	5,0	0,6600	1,3752	C_6
VI	69—115	12,5	0,6978	1,3928	$C_7 + C_8$
VII	115—116	6,5	0,7052	1,3983	C_8
VIII	116—117	5,0	0,7073	1,3993	C_8
IX	117—128	4,0	0,7110	1,4010	C_8
X	128—185	8,0	0,7357	1,4022	C_9

Из фиг. 2 видно, что больше половины гексанов кипит в узких пределах 60—65°, что указывает на преобладание 3-метилпентана. Это согласуется с результатами спектрального анализа. Основная часть октанов кипит также в узких пределах 115—117°, что свидетельствует о наличии в их углеводородном скелете одной или двух боковых метильных групп.

Исследование гидрированного полимеризата на присутствие циклогексановых углеводородов производилось при помощи дегидрогенизационного катализа, по Зелинскому. Пример: 10 *мл* фракции VI (табл. 3) (n_D^{20} 1,3928) подвергались дегидрогенизации в слабом токе водорода при 300° над Pt на угле. Собрано 9 *мл* катализата с n_D^{20} 1,3935. Катализатор после

опыта при дегидрогенизации циклогексана был активен: n_D^{20} повысился с 1,4250 до 1,4880. Ароматические углеводороды при наличии их в полимеризате должны были бы собраться во фракции II, полученной при хроматографировании гидрированного полимеризата. Эта фракция была подвергнута повторному гидрированию над Pt на угле при комнатной температуре и затем испытана на присутствие бензола и толуола по реакции Эйдуса—Федичкиной [11]. Реакция на эти ароматические углеводороды оказалась отрицательной.

При сравнении состава жидких продуктов полимеризации этилена, полученных над катализатором одного и того же типа, но при разных температурах, давлении и объемной скорости исходного олефина, в данной работе и работе американских авторов (5) выявляется некоторое различие. Полимеризат, полученный в нашей работе, отличается меньшей степенью полимеризации, что выражается в том, что в нем содержится в ~1,5 раза больше гексенов и в ~1,7 раза меньше октенов и вышекипящих. Кроме того, в нем преобладают олефины изостроения. Во фракции C_6 много 3-метилпентенов, в особенности 3-метилпентена-1, меньше 2- и 4-метилпентенов и очень мало нормальных гексенов, в то время как во фракции C_6 полимеризата работы [5] количество гексена-2 и гексена-3 составляет 60—70%, а 3-метилпентенов — только 30—40%, причем 3-метилпентена-2 в 8 раз больше 3-метилпентена-1.

Далее, продукты уплотнения этилена, полученные в работе [5], а также во всех других ранее цитированных работах [1—4], согласно их составу и строению, могли образоваться простой полимеризацией исходного олефина, вследствие чего получались углеводороды только с четным числом атомов углерода в молекуле. В данной работе бо̀льшая часть полимеризата также образовалась непосредственно реакцией полимеризации. Сюда относятся из фракции C_6 такие углеводороды, как 3-метилпентены и нормальные гексены:

$$CH_2 = CH_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} CH_3CH_2CH = CH_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} CH_3CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH = CH_2$$

Однако образование некоторой части углеводородов, содержащихся в полимеризате, а именно таких, как 2- и 4-метилпентены и 2,3-диметилбутен-1, не могло произойти в результате только реакции полимеризации, так как их строение указывает на необходимость сопутствующего полимеризации процесса скелетной изомеризации:

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2$$
$$\searrow CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH = CH_2$$

Другая часть углеводородов, содержащих нечетное число атомов углерода в молекуле (C_5, C_7 и др.), могла образоваться путем последующего деметилирования. Так, найденные в больших количествах во фракции C_5 2-метилбутены, по-видимому, образовались из 3-метилпентенов, а н.пентены — из н. гексенов:

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2$$

ВЫВОДЫ

1. Исследованы жидкие продукты полимеризации этилена при 275° и атмосферном давлении над катализатором закись никеля — синтетический мелкосферический алюмосиликат.

2. Жидкий полимеризат, освобожденный от бутенов, состоит из олефинов и содержит ~45% гексенов, 15% октенов, 25% вышекипящих; ~15% приходится на углеводороды с нечетным числом атомов углерода в молекуле (C_5, C_7 и др.).

3. Во фракции C_6 найдены значительные количества 3-метилпентена-1 и цис-3-метилпентена-2 и в несколько меньших количествах транс-3-метилпентен-2, 2-метилпентен-1, 2-метилпентен-2 и 4-метилпентен-2 (цис- и транс-формы.)

4. Во фракции C_5 найдены значительные количества 2-метилбутена-2, а также 2-метилбутена-1, цис- и транс-пентенов-2 и небольшие количества пентена-1 и 3-метилбутена-1.

5. Образование бо́льшей части найденных углеводородов может быть объяснено полимеризацией этилена; меньшая часть их могла образоваться из соответствующих полимеров путем скелетной изомеризации и деметилирования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Успехи химии 22, 838 (1953); 23, 986 (1954).
2. С. Я. Пшежецкий и А. Г. Гладышев, Ж. физ. химии 14, 1376 (1940); 15, 333 (1941).
3. H. A. Cheney, S. H. McAllister, E. B. Fountain, J. Anderson, W. H. Peterson, Industr. and Engng.Chem. 42, 2580 (1950).
4. K. Ziegler, Brennst.-Chem. 33, 193 (1952); 35, 321 (1954); Angew. Chem. 67, 424, 541 (1955).
5. J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, A. Clark, Industr. and Engng. Chem. 47, 752 (1955).
6. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955.
7. G. C. Bailey, J. A. Reid, Амер. пат. 2581228; 2606940 (1952); Chem. Abstrs. 46, 3184 (1952); 47, 5420 (1953); V. C. F. Holm, G. C. Bailey, A. Clark, Industr. and Engng. Chem. 49, 250 (1957).
8. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 468.
9. J. Goubeau, Die Ramanspektren von Olefinen, Beihefte zur Z. angew. Chem., № 56 (1948).
10. M. R. Fenske и др., Analyt. Chem. 19, 700 (1947); W. G. Braun, там же, 22, 1074 (1950).
11. Я. Т. Эйдус и Т. А. Федичкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1940, 275, 282.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

Г. М. МАМЕДАЛИЕВ, А. В. ТОПЧИЕВ и С. М. АЛИЕВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЦИКЛОГЕКСЕНА В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОЛА

В научно-технической литературе опубликованы результаты ряда исследований по каталитическому превращению нафтеновых углеводородов над алюмосиликатами. В этих работах, в отличие от исследований, проведенных над металлическими дегидрирующими катализаторами [1—5], нафтеновые углеводороды в значительной степени подвергались распаду с образованием, главным образом жидких и газообразных алифатических соединений. Реакция дегидрирования при этом имела весьма подчиненное значение, и в продуктах превращения было установлено сравнительно небольшое содержание ароматических углеводородов.

Маслянский и Берлин [6] изучали превращение циклогексана над алюмосиликатами при атмосферном давлении и 515—560°. При этом процесс сопровождался образованием значительного количества газа. Жидкие продукты реакции характеризовались низким содержанием ароматических углеводородов. Авторами было высказано предположение, что образование алкилбензолов происходит вследствие деструктивного алкилирования бензола и в результате дегидрогенизации образующихся в ходе процесса алкилциклогексанов. Аналогичные предположения были высказаны также и в других работах [7, 8].

Лавровский с сотрудниками [9] исследовали превращение изопропилциклогексана, н. бутилциклогексана, тетралина и декалина над синтетическими алюмосиликатами при 450° и давлении 10 *атм*. Было установлено, что нафтеновые углеводороды подвергаются крекингу, изомеризации, ароматизации и другим превращениям. Количество ароматических углеводородов в продуктах превращения изопропилциклогексана составляло ~18%. Реакция дегидрогенизации нафтенов, по мнению авторов, протекает сопряженно с гидрогенизацией образующихся в процессе крекинга непредельных углеводородов. Мехтиев и Султанов [10] изучали процесс каталитического превращения изопропилциклогексана над синтетическими алюмосиликатами. При этом было показано, что наряду с изомеризацией и дегидрированием исходного нафтенового углеводорода частично происходит его крекинг с образованием жидких и газообразных парафинов.

В ранее проведенных исследованиях нами была изучена ароматизация ряда технических нефтепродуктов [11], а также отдельных индивидуальных парафиновых и олефиновых углеводородов в присутствии бензола и толуола над синтетическими алюмосиликатами. При этом было установлено, что в принятых условиях опытов процесс главным образом направлен в сторону образования толуола, ксилолов и других низкомолекулярных алкилбензолов. Было также изучено каталитическое превращение ряда индивидуальных нафтеновых углеводородов и циклогексена в присутствии бензола. Основные результаты этих исследований приводятся в настоящем сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Каталитическое превращение нафтеновых углеводородов в присутствии бензола. Использованные в работе нафтеновые углеводороды были получены на лабораторной установке проточного типа путем гидрирования соответствующих ароматических соединений над промышленным образцом таблетированного никелевого катализатора (никель на кизельгуре). Константы полученных после тщательной очистки и ректификации нафтеновых углеводородов и использованной в работе деароматизированной (хроматографическим методом) фракции (92—200°) тяжелой балаханской нефти приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы исходных углеводородов

Наименование продуктов	Т. кип. в °C при 760 *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}
Циклогексан	80,7	0,7781	1,4264
Метилциклогексан	100,8	0,7693	1,4231
o-Диметилциклогексан	125,1	0,7881	1,4291
i-Пропилциклогексан	154,0	0,7990	1,4410
Деароматизированная фракция тяжелой балаханской нефти (цикланы — 87,2%, алканы — 12,8 вес.%)	92—200	0,7851	1,4355

Опыты проводились на лабораторной установке проточного типа под давлением [12]. Весовое соотношение нафтеновых углеводородов и бензола в исходной смеси 1 : 2, давление 15 *атм*, скорость 0,5 час$^{-1}$, продолжительность цикла 30—40 мин; температура изменялась в интервале 450—550°. Выход катализата, газа и кокса, в зависимости от исходного продукта и условий опыта, соответственно колебался в пределах 92,6—98; 0,1—4,1 и 0,7—2,9 вес.%. По мере роста молекулярного веса нафтенового углеводорода наблюдалось некоторое увеличение выхода газообразных продуктов и кокса. Жидкие продукты опытов состояли из ароматических и нафтеновых углеводородов и практически не содержали парафиновых и непредельных соединений. Бромные числа катализатов не превышали 0,1.

В условиях процесса, наряду с реакцией ароматизации, протекала также частичная изомеризация гексаметиленовых углеводородов в пентаметиленовые. Путем избирательного дегидрирования нафтеновой части фракции (60—95°) на платиновом катализаторе было установлено, что степень превращения исходного гексаметилена в метилциклопентан при 450° и 15 *атм* составляет 36%. Увеличение температуры до 525 и 550°, несколько подавляя реакцию изомеризации, направляло процесс в сторону ароматизации исходного нафтенового углеводорода.

Исходя из данных материального баланса и анализа исходной смеси и полученного катализата, были проведены подсчеты и установлено, что количество бензола в ходе процесса снижается незначительно. Необходимо отметить, что образование толуола, ксилолов и других алкилбензолов частично происходит вследствие деструктивного алкилирования бензола, количество которого в значительной степени компенсируется в ходе процесса за счет деалкилирования продуктов ароматизации исходных цикланов. Подобно тому, как это было показано при каталитической переработке парафиновых углеводородов, наличие ароматического компонента в зоне реакции приобретает важное значение, направляя процесс превращения исходных нафтеновых углеводородов в сторону их глубокой ароматизации. Данные анализа продуктов каталитической переработки смеси ряда индивидуальных нафтеновых углеводородов с бензолом приводятся в табл. 2—4.

Таблица 2

Характеристика продуктов каталитического превращения смеси циклогексана и метилциклогексана с бензолом

Условия: температура 525°; давление 15 *атм*; скорость 0,5 час$^{-1}$; продолжительность цикла 30 мин.

Характеристика продукта	Сырье : циклогексан + +бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат		Сырье: метилциклогексан + +бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат	
	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}
Фракционный состав								
Начало кипения, в °C	79,6		40,0		79,2		40,1	
До 60	—	—	0,73	1,4158	—	—	0,50	1,4212
60—95	97,5	1,4770	89,61	1,4721	67,2	1,4961	75,10	1,4885
95—108	—	—	—	—	29,8	1,4306	5,60	1,4420
108—113	—	—	1,88	1,4948	—	—	5,13	1,4925
113—136	—	—	—	—	—	—	0,16	1,4935
136—144	—	—	4,08	1,4960	—	—	7,00	1,4935
144—149	—	—	—	—	—	—	—	—
149—160	—	—	0,20	1,4993	—	—	1,33	1,4958
160— конец кипения	—	—	—	—	—	—	1,00	1,4997
Конец кипения в °C	81,0		152,0		100,0		165,0	
Общий выход	97,5		96,5		97,0		95,82	
Остаток	2,0		3,0		2,6		3,50	
Потери	0,5		0,5		0,4		0,68	
n_D^{20}	1,4770		1,4856		1,4750		1,4831	
d_4^{20}	0,8430		0,8536		0,8360		0,8515	
Сульфируемость об. %	64,3		76,0		62,7		84,0	
Бромное число	0,0		0,0		0,0		0,0	
Анилиновая точка нафтено-парафиновой части в °C	31,0		33,1		41,1		40,0	

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

Характеристика продукта	Сырье: циклогексан + + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат		Сырье: метилциклогексан + + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат	
	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}
Групповой хим. состав в вес.%								
Парафины	—		—		—		—	
Нафтены	33,3		21,9		33,3		14,2	
Ароматические углеводороды	66,7		78,1		66,7		85,8	
Непредельные углеводороды	—		—		—		—	
Фракция с т. кип. 60—95°								
d_4^{20}	0,8430		0,8475		0,8662		0,8530	
Сульфируемость в об. %	64,3		73,0		96,2		86,0	
Фракция с т. кип. 108—113°								
d_4^{20}	—		0,8642		—		0,8651	
Сульфируемость в об. %	—		98,7		—		~98,8	
Фракция с т. кип. 136—144°								
d_4^{20}	—		0,8619		—		0,8618	
Сульфируемость в об. %	—		96,5		—		96,0	
Материальный баланс в вес.%								
Катализат	—		96,0		—		95,5	
Газ	—		2,0		—		2,3	
Кокс	—		} 2,0		—		} 2,2	
Потери	—				—			
Расход бензола на общее количество алкилбензолов в вес.%	—		17,3		—		20,6	

Таблица 3

Характеристика продуктов каталитического превращения нафтеновых углеводородов в присутствии бензола

Условия: температура 525°, давление 15 *атм*, скорость 0,5 $час^{-1}$, продолжительность цикла 30 мин.

Характеристика продукта	Сырье: ортодиметилциклогексан + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат		Сырье: изопропилциклогексан + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат		Сырье: деароматизированная фракция до 200° + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат	
	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}
Фракционный состав												
Начало кипения в °С	79,3		40,0		79,1		31,0		79,5		31,5	
До 60	—	—	1,80	1,4060	—	—	1,50	1,3993	—	—	1,93	1,3868
60—95	66,00	1,5012	69,00	1,4952	66,2	1,5011	68,00	1,4930	66,0	1,5011	66,81	1,4955
95—108	—	—	3,80	1,4890	—	—	0,13	1,4820	11,6	1,4322	0,60	1,4931
108—113	—	—	5,00	1,4933	—	—	5,00	1,4936	1,4	1,4205	6,80	1,4921
113—136	31,0	1,4292	4,50	1,4410	—	—	4,30	1,4412	1,8	1,4218	1,00	1,4920
136—144	—	—	11,00	1,4934	—	—	10,50	1,4940	1,9	1,4229	10,78	1,4911
144—149	—	—	0,20	1,4930	0,2	1,4422	0,10	1,4940	1,3	1,4255	0,85	1,4911
149—160	—	—	1,00	1,4997	30,3	1,4412	2,33	1,4833	22,0	1,4440	6,45	1,4968
160—конец кипения	—	—	—	—	—	—	4,00	1,4920				
Конец кипения в °С	130,1		160,0		154,5		165,0		196,5		169,0	
Общий выход	97,0		96,3		96,7		95,86		96,0		95,22	
Остаток	2,5		3,3		2,5		3,80		3,5		3,80	
Потери	0,5		0,4		0,8		0,34		0,5		0,98	
n_D^{20}	1,4770		1,4791		1,4800		1,4831		1,4765		1,4870	
d_4^{20}	0,8460		0,8570		0,8471		0,8501		0,8460		0,8617	
Сульфируемость в объемн.%	64,5		87,5		64,7		90,8		64,1		95,3	
Бромное число	0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,0	

Таблица 3 (продолжение)

Характеристика продукта	Сырье: ортодиметилциклогексан + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат		Сырье: изопропилциклогексан + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат		Сырье: деароматизированная фракция до 200° + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат	
	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}
Анилиновая точка нафтено-парафиновой части в °С	42,0		43,0		48,8		48,5		62,8		61,8	
Групповой хим. состав в вес. %												
Парафины	—		—		—		—		4,23		0,80	
Нафтены	33,3		11,1		33,3		8,4		29,10		3,74	
Ароматические углеводороды	66,7		88,9		66,7		91,6		66,60		96,26	
Непредельные углеводороды	—		—		—		—		—		—	
Материальный баланс в вес. %												
Катализат	—		95,3		—		95,1		—		92,6	
Газ	—		2,4		—		2,5		—		3,8	
Кокс	—		2,3		—		2,4		—		3,6	
Потери	—				—				—			
Расход бензола на общее количество алкилбензолов в вес. %	—		20,7		—		21,4		—		18,7	

Каталитическое превращение циклогексана в присутствии бензола, как видно из данных табл. 2, приводит к образованию 96% катализата, 2% газа и ~1,5% кокса. Суммарный выход алкилароматических углеводородов составляет ~9%, в том числе толуола — 1,9 вес.% и ксилолов 4 вес.% на катализат. Более значительные выходы были получены при

Таблица 4

Характеристика основных ароматических фракций

Характеристика фракций	Катализаты смесей, полученных при переработке		
	ортодиметилциклогексана + + бензола (вес. соотн. 1 : 2)	изопропилциклогексана + бензола (вес. соотн. 1 : 2)	деароматизированной фракции до 200°С + бензол (вес. соотн. 1 : 2)
Фракция с т. кип. 60—95°			
Выход фракции на катализат в %	69,0	68,0	66,8
d_4^{20}	0,8630	0,8646	0,8678
n_D^{20}	1,4952	1,4930	1,4955
Сульфируемость в %	94,3	94,6	97,4
Фракция с т. кип. 108—113°			
Выход фракции на катализат в %	5,0	5,0	6,8
d_4^{20}	0,8662	0,8666	0,8623
n_D^{20}	1,4933	1,4936	1,4921
Сульфируемость в %	~100	~100	98,1
Фракция с т. кип. 136—144°			
Выход фракции на катализат в %	11,0	10,5	10,78
d_4^{20}	0,8620	0,8621	0,8624
n_D^{20}	1,4934	1,4940	1,4911
Сульфируемость в %	98,2	98,3	98,5

каталитической переработке гомологов циклогексана в присутствии бензола. Выход толуольной и ксилольных фракций при переработке метилциклогексана в присутствии бензола соответственно составляет 5,1 и 7%, ортодиметилциклогексана 5 и 11%, изопропилбензола 5 и 10,5% и при переработке деароматизированной фракции — 6,8 и 10,8 вес.% на катализат. Сульфируемость этих фракций 96—100%. Расход бензола на общее количество полученных алкилароматических углеводородов колеблется в пределах 17,3—21,4 вес.%. Данные о выходе толуола, ксилолов и ароматических углеводородов C_9 и выше, подсчитанные, исходя из состава катализата и материального баланса процесса, приведены в табл. 5.

Каталитическая переработка смеси циклогексана с бензолом приводит к образованию 5,4% толуола, 11,8% ксилолов и 12,2% ароматических углеводородов C_9 и выше. Общий выход алкилароматических углеводородов — 29,4 вес.% на исходный циклогексан. При каталитической переработке смеси метилциклогексана с бензолом выход толуола, ксилолов и ароматических углеводородов C_9 и выше соответственно составляет 19,7, 20,1 и 18,6%; общий выход алкилбензолов на исходный метилциклогексан равен 58,4 вес.%. Выход ароматических углеводородов при переработке смеси диметилциклогексана и изопропилциклогексана с бензолом на исходный нафтеновый углеводород соответственно составляет 67,4 и

77,2 вес. %. Наибольшее образование низкомолекулярных алкилароматических углеводородов было достигнуто в случае переработки деароматизированной фракции, выделенной из тяжелой балаханской нефти и содержащей 87,2 вес. % нафтеновых углеводородов. Выход алкилбензолов, считая на общее количество исходных нафтеновых углеводородов, составляет

Таблица 5

Выход ароматических углеводородов

Исходный циклан	Выход алкилбензолов на исходный циклан в вес.%			
	C_7	C_8	C_9 и выше	всего
Циклогексан	5,4	11,8	12,2	29,4
Метилциклогексан	19,7	20,1	18,6	58,4
о-Диметилциклогексан	24,6	30,8	12,0	67,4
i-Пропилциклогексан	14,6	30,0	32,6	77,2
Деароматизированная фракция (92—200°) тяжелой балаханской нефти	21,8	33,0	28,5	83,3

83,3 %, в том числе толуола 21,8 % вес. и ксилолов 33 вес. %; газообразные продукты реакции содержат ~60—70 % водорода, 30—40 % метана и его гомологов и небольшое количество (2—3 объемн. %) непредельных соединений.

Превращение циклогексена над алюмосиликатами в присутствии бензола. Процесс каталитической переработки циклогексена над природными и синтетическими алюмосиликатами изучался рядом авторов, преимущественно при атмосферном давлении, в условиях реакции перераспределения водорода. Фрост [13] исследовал превращение циклогексена над активированной глиной при 260° и скорости 0,2 час $^{-1}$ и установил, что продукты превращения содержат, наряду с непредельными соединениями, также и циклогексан, метилциклопентан и более высококипящие углеводороды. В катализате бензол практически отсутствовал. Таким образом было показано, что превращение циклогексена над алюмосиликатами происходит не по механизму необратимого катализа [14].

Петров и Щекин [15] исследовали превращение циклогексена и 1-метилциклопентена-1 под атмосферным давлением при 250—316° и скорости 0,2 час$^{-1}$. При этом циклогексен изомеризовался с образованием метилциклопентена, который затем частично в результате гидрирования превращался в метилциклопентан. Кроме указанных углеводородов, было получено также некоторое количество более высококипящих полимерных продуктов. Аналогичные результаты были получены Мусаевым и Щекиным при каталитической переработке циклогексанола над алюмосиликатами [16].

Превращение циклогексена при сравнительно высокой температуре (400°) над катализатором UOP-B, состоящим из 86,2 % окиси кремния, 9,4 % окиси циркония и 4,3 % окиси алюминия, было изучено Воджем и его сотрудниками [17]. В этих исследованиях было показано, что около половины водорода, требуемого на насыщение циклогексена и его продуктов превращения, получается за счет образования полимерных фракций, подобно нафталину и его гомологам. Аналогичные высказывания содержатся также и в работах других авторов [18]. Нами было показано, что в присутствии синтетических алюмосиликатов при 300—350° и атмосферном давлении, значительное количество (~40 %) циклогексена через стадии образования димера превращается в тетраалкилбензольные и диметилнафталиновые углеводороды [19, 20].

При каталитической переработке циклогексена над алюмосиликатами в присутствии бензола нами были получены новые, отличные от результатов предыдущих исследований, данные. Наличие ароматического компонента в зоне реакции благоприятствовало превращению циклогексена в алкилароматические углеводороды. Циклогексен, полученный дегидратацией циклогексанола, характеризовался следующими показателями: т. кип. 83°, d_4^{20} 0,7937; n_D^{20} 1,4465; йодное число 308. Результаты анализа смеси циклогек-

Таблица 6

Каталитическое превращение циклогексена в присутствии бензола над алюмосиликатами

Условия: температура 530°, давление 15 *атм*, скорость 0,5 час$^{-1}$, продолжительность цикла 30 мин.

Характеристика продукта	Сырье: циклогексен + бензол (вес. соотн. 1 : 2)		Катализат	
	выход фракции	n_D^{20}	выход фракции	n_D^{20}
Фракционный состав				
Начало кипения в °С	79,1		38,0	
До 60	—	—	0,80	1,4080
60—95	96,8	1,4820	78,51	1,4881
95—108	—	—	—	—
108—113	—	—	6,50	1,4922
113—136	—	—	0,20	1,4935
136—144	—	—	5,70	1,4960
144—149	—	—	0,10	—
149— конец кипения	—	—	2,65	1,5125
Конец кипения в °С	83,0		200,0	
Общий выход	96,8		94,46	
Остаток	2,2		5,00	
Потери	1,0		0,54	
n_D^{20}	1,4820		1,4863	
d_4^{20}	0,8551		0,8608	
Сульфируемость в объемн. %	100,0		92,0	
Бромное число	—		0,0	
Анилиновая точка нафтено-парафиновой части в °С	—		33,1	
Групповой хим. состав в вес.%				
Парафины	—		—	
Нафтены	—		7,1	
Ароматические углеводороды	66,7		92,9	
Непредельные углеводороды	33,3		—	
Материальный баланс в вес.%				
Катализат	—		94,0	
Газ	—		2,6	
Кокс	—		3,4 (Кокс + Потери)	
Потери	—			

сена с бензолом и полученного при ее переработке катализата приведены в табл. 6. Характеристика ароматических фракций катализата приведена в табл. 7.

Катализат в основном состоял из ароматических углеводородов. Сульфируемость его — 92%; бромное число 0,0. Оставшийся после удаления ароматических углеводородов продукт состоит из смеси пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов. Анилиновая точка его 33,1°. Общий выход алкилбензолов, и в том числе толуола и ксилолов, соответственно составляет 20; 6,5 и 5,7% на катализат или 56,2; 18,4 и 16,1 вес. % на исходный циклогексен.

В ходе процесса содержание бензола практически не меняется. Выход катализата, газа и кокса составляет 94, 2,6 и 3,0 вес. %. Газообразные продукты опытов состоят из метана и его гомологов (~50%) и водорода (49%). Содержание олефинов не превышало ~2%. Таким образом, как видно из вышеприведенных данных, процесс каталитического превращения циклогексена в присутствии бензола над алюмосиликатами направлен в

Таблица 7

Характеристика ароматических фракций продукта каталитической переработки смеси циклогексена с бензолом

Характеристика фракций	Сырье: циклогексен + +бензол (вес. соотн. 1 : 2)	Катализат
Фракция с т. кип. 60—95°		
Выход фракции на катализат в %	96,8	78,5
d_4^{20}	0,8551	0,8592
n_D^{20}	1,4820	1,4881
Сульфируемость в %	100,0	92,1
Фракция с т. кип. 108—113°		
Выход фракции на катализат в %	—	6,5
d_4^{20}	—	0,8622
n_D^{20}	—	1,4922
Сульфируемость в %		98,0
Фракция с т. кип. 136—144°		
Выход фракции на катализат в %	—	5,7
d_4^{20}	—	0,8648
n_D^{20}	—	1,4960
Сульфируемость в %		~100

сторону образования значительных количеств низкомолекулярных алкилбензолов. Кроме того, в ходе процесса некоторое участие принимает также крекинг и изомерное превращение циклогексена.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано превращение ряда индивидуальных нафтеновых углеводородов и циклогексена в присутствии бензола над синтетическими алюмосиликатами.

2. При 525—530° и давлении 10—15 *атм* превращение этих циклических углеводородов в присутствии бензола направлено, главным образом, в сторону образования низкомолекулярных ароматических углеводородов — толуола, ксилолов и др. Наличие бензола оказывает благоприятное влияние на течение реакции ароматизации шестичленных нафтеновых углеводородов и циклогексена.

3. Кроме реакции ароматизации, в процессе каталитической переработки нафтеновых углеводородов в некоторой степени протекают также реакция деструктивного алкилирования бензола, крекинг и изомерное превращение исходных цикланов.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
14.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Ж. Русск. хим. об-ва 43, 1220 (1911).
2. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, Докл. АН СССР, 3, 255 (1934).
3. V. Haensel, G. R. Donaldson, Industr. and Engng. Chem. 42, 582 (1950).
4. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 276.
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР 95, 1211 (1954).
6. Г. Н. Маслянский и Т. С. Берлин, Ж. общ. химии 16, 1643 (1946).
7. Г. Н. Маслянский и др., Ж. общ. химии 16, 1823 (1946).
8. Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 1075.
9. К. П. Лавровский, Ю. Л. Фиш и Н. Н. Наймушин, Тр. Ин-та нефти АН СССР 2, 101 (1952).
10. С. Д. Мехтиев и С. А. Султанов, Докл. АН СССР, 10, 415 (1954).
11. А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев и С. М. Алиев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 861.
12. Ю. Г. Мамедалиев и Г. М. Мамедалиев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 986.
13. А. В. Фрост, Тр. по кинетике и катализу, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 202, 328.
14. Н. Д. Зелинский, Собрание трудов, Изд. АН СССР, М., 1955, 3, стр. 334.
15. А. А. Петров и В. В. Щекин, Докл. АН СССР 28, 913 (1951).
16. И. А. Мусаев и В. В. Щекин, Докл. АН СССР 74, № 4, 733 (1950).
17. H. H. Voge, G. M. Good, B. S. Greensfelder, Industr. and Engng. Chem. 38, 1033 (1946).
18. H. S. Bloch, C. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1589 (1944).
19. А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев, Н. В. Шишкина, Г. Н. Аникина и А. Н. Кислинский, Докл. АН СССР, 2, 341 (1959).
20. Г. М. Мамедалиев, А. В. Топчиев, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук 2, 148 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

А. И. ШАТЕНШТЕЙН, Е. А. ЯКОВЛЕВА, М. И. РИХТЕР, М. Ю. ЛУКИНА и Б. А. КАЗАНСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦИКЛОПРОПАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДЕЙТЕРООБМЕНОМ С РАСТВОРОМ АМИДА КАЛИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

По ряду физических свойств, а также по некоторым химическим реакциям, производные циклопропана напоминают соединения, содержащие двойную связь. Для них, так же как и для непредельных соединений, характерны реакции присоединения, идущие, однако, с производными циклопропана более медленно, чем с непредельными соединениями [1]. Подобно двойной связи трехчленный цикл способен вступать в сопряжение с соседней двойной связью. Такое сопряжение неоднократно констатировалось на основании ультрафиолетовых спектров и дипольных моментов [2].

Недавно была опубликована серия работ, посвященная изучению реакционной способности циклопропановых углеводородов при каталитическом гидрировании. Было установлено, что сопряжение трехчленного цикла с двойной связью настолько сильно ослабляет в нем устойчивость углерод-углеродных связей, что в присутствии палладиевой черни винилциклопропан превращается в н. пентан уже при 2°. Этилциклопропан при тех же условиях не претерпевает никаких изменений [3—6]. Следует также отметить, что при гидрировании винил- и изопропенилциклопропана наблюдается иное направление разрыва трехчленного цикла, чем при гидрогенолизе алкилциклопропанов.

Очень убедительные результаты относительно существования сопряжения трехчленного цикла с π-электронами двойной связи или ароматического кольца получены при измерении интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния циклопропановых углеводородов. Интенсивности линий двойных связей в спектрах винил- и изопропенилциклопропанов больше чем в два раза превышают интенсивности тех же линий в спектрах алкенов, а интенсивности линий бензольного кольца (999 и 1605 $см^{-1}$) фенилциклопропана значительно выше, чем интенсивность аналогичных линий в спектре изопропилбензола [7].

Нам казалось интересным подтвердить выводы химических и спектральных исследований изучением дейтерообмена с циклопропановыми углеводородами. Такие работы в литературе отсутствуют. Применение кислот для дейтерообмена в данном случае исключено, потому что при их действии трехчленный цикл легко расщепляется. Мы остановились на изучении дейтерообмена с жидким дейтерированным аммиаком в присутствии амида калия, так как предварительные опыты установили химическую устойчивость циклопропановых углеводородов по отношению к названному раствору. Опыты по дейтерообмену в этих условиях характеризуют электрофильную реакционную способность циклопропановых углеводородов, что особенно существенно, так как ранее преимущественно изучалась их нуклеофильная реакционная способность при реакциях с электрофильными реагентами (галоидами, кислотами и т. д.).

Известно, что изотопный обмен водорода между раствором амида калия и насыщенными углеводородами происходит очень медленно [8, 9].

Так, при концентрации амида калия, равной 3N, при 120° через 1300 час. в гексане и циклопентане обменялось около трех атомов водорода. Наоборот, дейтерообмен с непредельными и ароматическими углеводородами обычно происходит в мягких условиях и быстро [10] (обзор предыдущих работ см. [8]). Поэтому мы предполагали, что ненасыщенный характер циклопропанового кольца может проявиться в большей скорости обмена водорода в нем по сравнению с насыщенными углеводородами. Еще более высокой реакционной способностью должны отличаться те циклопропановые углеводороды, в которых трехчленный цикл находится в сопряжении с кратной связью или с ароматическим кольцом. Это предположение вероятно потому, что ранее отмечалось повышение подвижности атомов водорода СН-связей при их сопряжении с двойной связью в этиленовых углеводородах [11] и с ароматическим кольцом в алкилбензолах [12]. Установлена также более высокая реакционная способность дифенила по сравнению с бензолом при дейтерообмене с раствором амида калия в жидком дейтерированном аммиаке [12].

Для того чтобы выявить различие в реакционной способности при дейтерообмене циклопропанового и парафинового углеводорода с тем же числом атомов углерода, мы взяли изопентан и этилциклопропан. Для установления влияния сопряжения трехчленного цикла с олефиновой двойной связью и с ароматическим кольцом на реакционную способность углеводорода были использованы винилциклопропан и фенилциклопропан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза углеводородов описаны ранее [3, 4, 13, 14]. Все исследованные вещества перегнаны на эффективных колонках, их константы приведены в столбцах 2—4 табл. 1.

О поведении углеводородов в растворах KNH_2 в NH_3 можно судить по данным табл. 1. В столбцах 5 и 6 табл. 1 качественно указана растворимость углеводородов в растворе KNH_2 в жидком NH_3 при комнатной температуре, а также цвет растворов. На 5 *мл* аммиака брали 0,20—0,25 *г* вещества. Следует отметить, что в отличие от предельного углеводорода изопентана этилциклопропан хорошо растворим в жидком аммиаке. Это свидетельствует о ненасыщенности последнего*. Обращает на себя внимание яркая окраска растворов ряда циклопропановых углеводородов

Таблица 1

Углеводород	Т. кип. в °С при 760 *мм* рт. ст	n_D^{20}	d_4^{20}	Растворимость в NH_3	Цвет раствора
1	2	3	4	5	6
Изопентан	27,95	1,3538	0,6197	Заметно не растворяется	Бесцветный
Этилциклопропан	35,9	1,3785	0,6838	Растворяется	»
1-Метил-1-изогексилциклопропан	155,1	1,4193	0,7544	Заметно не растворяется	Темно-зеленый
Винилциклопропан	40,1	1,4142	0,7197	Растворяется	Красный
Фенилцикропропан	91,45 (52 *мм*)	1,5337	0,9415	»	Темно-оранжевый

* Этиленовые углеводороды с небольшим числом атомов углерода растворимы в жидком аммиаке. С последним смешивается во всех отношениях бензол.

в жидком аммиаке в присутствии амида калия, заслуживающая специального изучения.

Для проверки химической устойчивости веществ этил-, винил- и фенилциклопропан нагревались с 1 N раствором амида калия в жидком аммиаке при 120° более 100 час. После отделения аммиака (см. ниже) и перегонки веществ над безводным $NiSO_4$ определялись их константы. Этилциклопропан: n_D^{20} 1,3782; d_4^{20} 0,6835. Винилциклопропан: n_D^{20} 1,4140; d_4^{20} 0,7198. Фенилциклопропан: n_D^{20} 1,5332; d_4^{20} 0,9404.

Этилциклопропан, выделенный после нагревания с раствором амида, не давал реакции с бромной водой и, следовательно, не изомеризовался в пентены. Таким образом, контрольные опыты показали высокую устойчивость названных веществ по отношению к очень сильному основанию, в отличие от их повышенной реакционной способности по отношению к кислотам. Можно утверждать, что во время опытов по дейтерообмену с этил-, винил- и фенилциклопропаном какие-либо побочные реакции названных углеводородов не имели места, тем более, что большинство опытов было выполнено при комнатной температуре с раствором амида калия низкой концентрации и были непродолжительными.

Наблюдения об устойчивости циклопропановых углеводородов при нагревании с раствором KNH_2 в NH_3 дополняют наши сведения из области химии этого класса органических веществ.

Проведение опытов по дейтерообмену. Реакции изотопного обмена водорода проводились по методике, принятой в прежних работах [15]. Брали навеску углеводорода, достаточную для получения при ее сожжении 0,1—0,2 *г* воды; к ней добавляли 5—6 *мл* раствора амида калия (определенной концентрации: 0,05, 1 или 2 N) в жидком дейтероаммиаке известного изотопного состава. Опыт проводили в ампуле из стекла или нержавеющей стали в зависимости от температуры (25±0,1°, 120±1°). Для отделения от аммиака изопентана, винил- и этилциклопропана содержимое реакционной ампулы переливали в другую ампулу, имеющую форму, изображенную на фиг. 1, в работе [16] и содержащую прокаленный $NiSO_4$ (10 *г*), смешанный с обрезками тонкой стеклянной трубки. Аммиак связывался в виде аммиаката, после чего углеводород отгоняли в боковой отросток ампулы, погружая последний в жидкий азот. Далее отрезали часть отростка ампулы с углеводородом и перегоняли с добавлением небольшого количества $NiSO_4$. Контрольный опыт обнаружил, что при концентрации дейтерия в аммиаке, порядка 90%, при такой очистке вода от сожжения изопентана содержала 0,05%D. Для большинства опытов применяли аммиак с концентрацией дейтерия 6—14 ат. %, поэтому принятый способ отделения легколетучего углеводорода от аммиака следует признать удовлетворительным. Фенилциклопропан отделяли от аммиака, выливая реакционную смесь в воду. Очищенный углеводород сжигали и определяли плотность очищенной воды от сожжения вещества капельным методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

При изложении результатов опытов приняты следующие обозначения: t — температура; T — продолжительность опыта в часах; N — нормальность раствора KND_2 в ND_3; C_p^o — концентрация дейтерия в аммиаке, $C_в$ — концентрация дейтерия в воде от сожжения углеводорода после опыта; n — число обменявшихся атомов водорода, вычисленное при значении коэффициента распределения дейтерия между веществом и аммиаком, принятым равным 0,9; k — константа скорости обменной реакции, вычисленная по уравнению первого порядка, выраженная в сек$^{-1}$; к. т.— комнатная температура. Результаты опытов по дейтерообмену сведены в табл. 2—5.

Таблица 2

Изопентан

t в °C	25	к. т.	к. т.	120°	120°	120°
T в часах	12	240	240	56	73	330
N	1	1	1	1	1	1
$C_р^o$ в ат. %D	14,0	14,0	14,0	13,8	13,8	13,8
$C_в$ в ат. %D	0,10	0,10	0,05	0,67	0,93	3,6
n	—	—	—	0,7	0,9	3,3
k в сек$^{-1}$	—	—	—	$(3\cdot10^{-7})$	$(3\cdot10^{-7})$	$(3\cdot10^{-7})$

Как видно из табл. 2, при комнатной температуре дейтерообмен практически отсутствует даже в продолжительных опытах (240 час.). При 120° $k\approx3\cdot10^{-7}$ сек$^{-1}$. При комнатной температуре изопентан плохо растворим в жидком аммиаке; его растворимость при 120° неизвестна. Опыты проводились без перемешивания. Поэтому приведенные константы скорости обмена условны и помещены в скобки.

Таблица 3

Этилциклопропан

t в °C	25	25	к. т.	к. т.	120°	120°
T в часах	6	12	240	240	1	2
N	1	1	1	1	1	1
$C_р^o$ в ат. % D	14,0	14,0	14,0	14,0	13,7	13,7
$C_в$ в ат. % D	0,38	0,48	5,32	5,19	1,69	4,03
n	0,3	0,3	4,1	4,0	1,3	3,2
k	$3\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$

t в °C	120	120	120	120	120
T в часах	3	5	6	160	210
N	1	1	1	1	1
$C_р^o$ в ат. % D	13,8	13,8	92,0	14,0	14,0
$C_в$ в ат. % D	4,03	5,52	45	7,10	7,67
n	3,2	4,3	(5,4)	5,5	6,0
k	$9\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	—	—	—

Константа скорости дейтерообмена с этилциклопропаном при 25° равна $\sim10^{-6}$ сек$^{-1}$, а при 120° повышается до $\sim10^{-4}$ сек$^{-1}$ (табл. 3). При этой температуре уже через несколько часов достигается обмен пяти атомов водорода. При дополнительном нагревании раствора в течение 200 час. степень дейтерообмена мало изменяется. Можно думать, что в первую очередь обмениваются атомы водорода трехчленного цикла, тогда как водород этильной группы если и обменивается, то очень медленно. Мы намечаем проверить это предположение измерением колебательных спектров вещества после опыта по обмену с аммиаком, содержащим высокую концентрацию дейтерия.

Опыты, отмеченные звездочкой (табл. 4), выполнены с винилциклопропаном, дополнительно высушенным над твердым KNH_2 и с вновь приготовленным раствором амида в дейтерированном аммиаке. Результаты двух серий хорошо согласуются друг с другом.

При 25° и концентрации раствора амида, равной 0,05 N, константа скорости уменьшается с течением времени от $2{,}5\cdot10^{-5}$ до $6{,}4\cdot10^{-6}$ сек$^{-1}$. Это свидетельствует о неравноценности атомов водорода: первые атомы обмениваются быстрее других. При повышении концентрации амида до 1N, константа скорости увеличивается до $\sim10^{-4}$ сек$^{-1}$, и уже менее чем через 8 час. происходит полный обмен водорода в молекуле. Следователь-

Таблица 4

Винилциклопропан

t в °C	25	25	25	25	25	25	25
T в часах	1	2*	3	4*	5	6*	12
N	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
$C^0_р$ в ат. %D	6,0	5,9	6,0	5,9	6,0	5,9	6,0
$C_в$ в ат. %D	0,47	0,86	1,20	1,29	1,53	1,55	2,42
n	0,7	1,3	1,7	1,8	2,2	2,3	3,5
k	$2,5\cdot10^{-5}$	$2,4\cdot10^{-5}$	$2,3\cdot10^{-5}$	$1,9\cdot10^{-5}$	$1,8\cdot10^{-5}$	$1,5\cdot10^{-5}$	$1,3\cdot10^{-5}$

t в °C	25	25	к. т.	25	25	25	25	к. т.
T в часах	24	33	190	10 мин.	1	8	24	160
N	0,05	0,05	0,05	1	1	1	1	1
$C^0_р$ в ат. %D	6,8	6,8	6,8	13,7	13,7	12,7	12,7	12,7
$C_в$ в ат. %D	2,66	3,36	4,56	2,86	6,70	11,06	10,86	11,04
n	3,5	4,3	5,9	1,8	4,2	7,6	7,6	7,6
k	$6,5\cdot10^{-6}$	$6,4\cdot10^{-6}$	—	$4\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	—	—	—

но, безусловно, дейтерообмен в трехчленном цикле винилциклопропана происходит со значительно бóльшей скоростью, чем в этилциклопропане, для которого при той же концентрации амида и одинаковой продолжительности опыта $n = 0{,}3$.

Таблица 5

Фенилциклопропан

t в°C	25	25	25	25	25	25	25	25
T в часах	2 мин.	5 мин.	15 мин.	1	2*	3	4*	6
N	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
$C^0_р$ в ат.%D	6,8	6,8	6,8	6,8	5,9	6,8	5,9	6,8
$C_в$ в ат.%I	0,16	0,34	0,76	1,20	1,49	2,22	2,07	3,07
n	0,2	0,5	1,2	2,0	2,7	3,6	3,8	5,0
k	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$6\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-5}$

t в °C	25	к. т.	к. т.	25	25	25	25	к. т.	120
T в часах	24	62	148	1	6	6	8	124	58
N	0,05	0,05	0,05	1	1	1	1	1	1
$C^0_р$ в ат.%D	6,8	6,8	6,8	13,7	13,8	13,8	13,7	12,7	12,7
$C_в$ в ат.%D	5,05	4,90	5,96	9,20	11,42	12,05	12,44	11,78	11,50
n	8,2	7,9	9,6	7,3	9,0	9,6	9,9	10,0	9,8
k	$2\cdot10^{-5}$	—	—	$4\cdot10^{-4}$	—	—	—	—	—

Опыты, отмеченные звездочкой (табл. 5), выполнены с другим препаратом и с вновь приготовленным раствором амида калия в дейтерированном аммиаке. Результаты обеих серий опытов хорошо согласуются друг с другом,

При низкой концентрации амида калия (0,05 N) за полтораста часов при комнатной температуре обменная реакция близка к равновесию. Уже через сутки отмечен обмен 80% атомов. Константа скорости реакции уменьшается от $2\cdot10^{-4}$ до $2\cdot10^{-5}$ сек$^{-1}$. Первый атом водорода (вероятно, присоединенный к тому же атому углерода, что и фенильная группа) обменивается меньше, чем за 15 мин. При концентрации раствора амида, равной 1 N, при 25° $k \approx 10^{-4}$ через 8 час. достигается полный обмен водорода.

В дополнение к проведенному исследованию был изучен изотопный обмен водорода в этилциклобутане. По своим химическим свойствам соеди-

нения с четырехчленным циклом ведут себя значительно ближе к насыщенным углеводородам, чем циклопропановые углеводороды. К аналогичному выводу мы пришли на основании изучения изотопного обмена водорода в названном углеводороде с четырехчленным циклом.

Константы этилциклобутана: т. кип. 70,4°; n_D^{20} 1,4021; d_4^{20} 0,7270. Этилциклобутан растворим в жидком аммиаке значительно лучше, чем изопентан, но хуже, чем этилциклопропан.

Опыты по обмену водорода с этилциклобутаном проводили в жестких условиях: с 1 N раствором амида калия в жидком дейтероаммиаке при 120°. Результаты опытов приведены в табл. 6. Среднее значение константы скорости обменной реакции $k \sim 3 \cdot 10^{-7}$ сек$^{-1}$, тогда как при тех же условиях для этилциклопропана $k \sim 10^{-4}$ сек$^{-1}$.

Таблица 6

Этилциклобутан

t в °C	120	120	120	120	120	120	120	120
T в часах	6	25	100	165	168	257	338	510
N	1	1	1	1	1	1	1	1
C_p^0 в ат %D	13,7	13,7	13,7	13,7	14,3	14,3	14,3	14,3
$C_в$ в ат.%D	0,17	0,25	1,18	1,48	1,87	2,55	3,00	4,90
n	0,1	0,3	1,0	1,3	1,6	2,2	2,5	4,1
k	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2{,}10^{-7}$

На основании проведенных опытов нельзя судить о том, вступают ли в обменную реакцию атомы водорода четырехчленного цикла или этильной группы, но с полной очевидностью можно сказать, что дейтерообмен в этилциклобутане протекает значительно медленнее, чем в этилциклопропане. Это является дополнительным подтверждением ненасыщенности, проявляемой углеводородами с трехчленным циклом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Результаты, полученные в данной работе, сводку которых содержит табл. 7, свидетельствуют о ненасыщенности трехчленного цикла и его способности участвовать в сопряжении с π-электронами двойной связи и ароматического кольца.

Таблица 7

Углеводород	Константа скорости обмена в сек$^{-1}$		
	25°		120°
	$C_{KND_2}=0{,}05N$	$C_{KND_2}=1N$	$C_{KND_2}=1N$
H_3C, H_3C >$CHCH_2CH_3$	—	Нет обмена	$(\sim 10^{-7})$
H_2C, H_2C >$CHCH_2CH_3$	—	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-4}$
H_2C, H_2C >$CHCH=CH_2$	$3 \cdot 10^{-5}$—$6 \cdot 10^{-6}$	$\sim 10^{-4}$	—
H_2C, H_2C >CHC_6H_5	$2 \cdot 10^{-4}$—$2 \cdot 10^{-5}$	$\sim 10^{-4}$	—

Сопоставим результаты, полученные в опытах с фенилциклопропаном, с ранее полученными данными по дейтерообмену с изопропилбензолом

[17, 18]. При концентрации раствора амида калия, равной 0,02 N, и при 25° водород в ароматическом кольце изопропилбензола обменивается со средней скоростью $\kappa = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$, сек$^{-1}$; при 10° и той же концентрации раствора амида калия для α-CH-связи изопропильной группы $\kappa = 4 \cdot 10^{-5}$, тогда как обмен водорода β-CH-связей в этой группе происходит при концентрации амида 0,8 N и 100° в течение 100 час. В фенилциклопропане, отличающемся от изопропилбензола тем, что замкнута связь между β-атомами углерода алкильной группы с образованием трехчленного цикла, практически полный обмен водорода наблюдается уже через 6 час. при 25°, при близкой концентрации амида. Следовательно, и это сопоставление, как и сравнение опытов с изопентаном и этилциклопропаном, подтверждает ненасыщенный характер трехчленного цикла.

Таким образом, выводы, сделанные на основании этой работы по дейтерообмену с раствором амида калия в жидком аммиаке, полностью согласуются с выводами, полученными на основании изучения каталитического гидрирования и изучения спектров комбинационного рассеяния циклопропановых углеводородов. То обстоятельство, что в настоящей работе определена только суммарная скорость дейтерообмена, не позволяет нам делать выводы о более тонких эффектах взаимного влияния атомов в молекулах циклопропановых углеводородов, например дифференцировать степень влияния двойной связи и фенильного кольца на подвижность атомов водорода трехчленного цикла. Для этого надо будет обратиться к изучению обратного обмена на протий атомов дейтерия, введенных в определенные места молекулы, что является задачей будущих исследований.

Авторы приносят благодарность аспирантам ИОХ АН СССР Л. Г. Сальниковой и И. Л. Сафоновой за предоставление некоторых углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Циклопропановые углеводороды этил-, винил-, фенил-циклопропан), сравнительно легко реагирующие с кислотами, химически устойчивы даже при 120° по отношению к столь сильному основанию, каким является 1 N раствор амида калия в жидком аммиаке.

2. Опытами по изотопному обмену водорода с раствором амида калия в жидком дейтерированном аммиаке, проведенными с изопентаном и этилциклобутаном и этилциклопропаном, а также сравнением скорости дейтерообмена изопропилбензола и фенилциклопропана показано, что в трехчленном цикле повышена подвижность атомов водорода.

3. Средняя скорость дейтерообмена значительно повышается при условии сопряжения трехчленного цикла с двойной связью (винилциклопропан) или с ароматическим кольцом (фенилциклопропан). Наблюдается сильно выраженная неравноценность атомов водорода в названных углеводородах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.I.1958
Дополнения внесены
13.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Vogel, Fortschr. chem. Forsch. 3, 430 (1955).
2. M. T. Rogers, I. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 68, 843, (1946).
3. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. Г. Сальникова, Докл. АН СССР, 115, 301 (1957).
4. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1102.
5. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 36.

6. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. Г. Сальникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1401.
7. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова и И. Л. Сафонова, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1957, т. I, стр. 64.
8. А. И. Шатенштейн, Успехи химии 24, 377 (1955).
9. А. И. Шатенштейн с сотрудниками, Доклад на совещании по применению изотопов в катализе, Изд. АН СССР, 1957, стр. 218.
10. А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, Докл. АН СССР 108, 294 (1956).
11. А. И. Шатенштейн и Л. Н. Васильева, Докл. АН СССР 95, 115 (1954).
12. А. И. Шатенштейн, Е. А. Израилевич, Докл. АН СССР 94, 923 (1954).
13. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и И. Л. Сафонова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 102.
14. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, Докл. АН СССР 97, 683 (1954).
15. А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, Ж. физ. химии 28, 3 (1954).
16. А. И. Шатенштейн, Ю. Г. Дубинский, Е. А. Яковлева, И. Г. Гостунская и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 104.
17. А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, Ж. общ. химии 28, 2939(1958).
18. А. И. Шатенштейн и Е. А. Израилевич, Ж. физ. химии 32, 2711(1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

Х. М. МИНАЧЕВ, М. А. РЯЩЕНЦЕВА и *Н. И. ШУЙКИН*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКИСНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

СООБЩЕНИЕ 6. РЕФОРМИРОВАНИЕ ФРАКЦИИ С Т. КИП. 89, 5—126° ВОЛЖСКО-УРАЛЬСКИХ НЕФТЕЙ НА ПАЛЛАДИРОВАННОМ АЛЮМОСИЛИКАТЕ

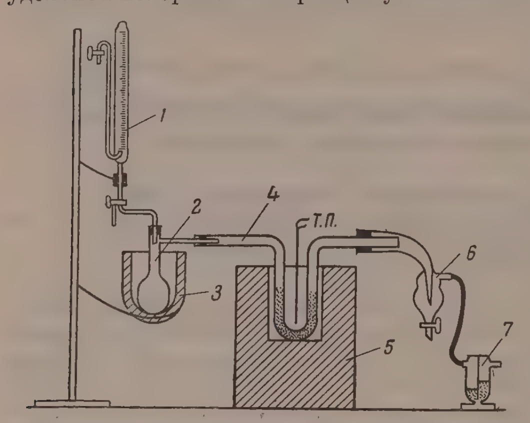
В ряде наших предыдущих сообщений были изложены результаты, полученные на палладиевых катализаторах при исследовании превращений как индивидуальных алканов [1], пяти- и шестичленных цикланов [2—4], так и узких бензиновых фракций [5—7]. Все эти катализаторы состояли из небольшого количества палладия (0,5—1,0%), нанесенного на Al_2O_3 или на SiO_2. В некоторых случаях с целью увеличения их изомеризующей активности они обрабатывались небольшим количеством фтористоводородной кислоты. Например катализатор, полученный пропитыванием окиси алюминия, предварительно обработанный фтористоводородной кислотой и раствором хлористого палладия, оказался более активным и стабильным по сравнению с катализатором, полученным пропитыванием окиси алюминия только раствором хлористого палладия.

Представлялось интересным изучить поведение катализатора, состоящего из палладия, нанесенного на промышленный алюмосиликатный контакт, в условиях реформинга бензиновой фракции. Как известно, алюмосиликатные катализаторы, применяемые в широких масштабах нефтеперерабатывающей промышленностью, вследствие своих кислотных свойств обладают не только крекирующим, но и весьма высоким изомеризующим действием. Мы полагали, что нанесение на алюмосиликат мелкодисперсного палладия, обладающего дегидрирующим и гидрирующим действием, приведет к получению катализатора с бифункциональными свойствами. Возможность получения такого катализатора была подкреплена исследованиями Чапетта и Хантера [8], которые изучали превращения индивидуальных алканов и цикланов на катализаторах, состоящих из никель-алюмосиликата и платинированного алюмосиликата. Исследованные авторами катализаторы проявили хорошую изомеризующую способность при относительно низких температурах и дегидрирующую активность при более высоких температурах. Кроме того, интересно было также проследить за изменением каталитических свойств этих катализаторов в зависимости от величины удельной поверхности исходного алюмосиликата, примененного в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюмосиликат, полученный из ГрозНИИ, имел следующий состав: 85,35% SiO_2; 11,91% Al_2O_3; 0,15% Fe_2O_3; 0,44% CaO; 0,63% MgO; 1,07% SO_3; 0,21% Na_2O и удельную поверхность 320 *м²/г*. Этот алюмосиликат многократно кипятился с разбавленной (1 : 1) соляной кислотой до отрицательной реакции на ион железа, промывался горячей дистиллированной водой и сушился при 120—125° в течение 6—7 час. Для уменьшения удель-

ной поверхности промытый и высушенный алюмосиликат обрабатывался при различных температурах водяным паром в приборе, представленном на фигуре. Обработка каждой порции алюмосиликата (50 *мл*) проводилась в течение 5 час., и за это время из бюретки через кварцевый испаритель пропускались пары воды, взятой в количестве 120 *мл*. Изменение удельной поверхности образцов устанавливалось определением их поверхности по адсорбции паров бензола динамическим методом [9, 10]; результаты этих измерений в зависимости от температуры обработки представлены в табл. 1.



1 — автоматическая бюретка; 2 — кварцевый испаритель; 3 — электронагреватель; 4 — трубка из нержавеющей стали 5 — блочная электропечь; 6 — приемник; 7 — склянка Тищенко

Как видно из данных табл. 1, обработка алюмосиликата водяным паром при 500 и 580° в течение 5 час. приводит уже к значительному уменьшению его удельной поверхности (поверхность исходного образца 320 *м²/г*), а обработка при 700 и 818° вызывает уменьшение ее в 1,8 и 3,5 раза соответственно. Из полученных таким образом алюмосиликатов с различной удельной поверхностью готовилась серия палладиевых катализаторов, содержащих 0,5% мелкодисперсного металла.

Катализатор 1 готовился пропитыванием необработанного перегретым паром алюмосиликата раствором хлористого палладия при комнатной температуре. Приготовленный таким образом катализатор оставался на ночь, сушился при 120° и восстанавливался электролитическим водородом при 340° в течение 10 час. Кислотность [7] водной вытяжки восстановленного катализатора соответствовала 5,1 pH; удельная поверхность составляла 320 *м²/г*. Катализатор 2 готовился так же, как и катализатор 1, но из образца алюмосиликата с удельной поверхностью 204 *м²/г*; кислотность водной вытяжки соответствовала 5,3 pH. Катализатор 3 был приготовлен из образца алюмосиликата с удельной поверхностью 93 *м²/г*. Восстановленный катализатор имел кислотность (pH раствора) 5,2. Катализатор 4 отличался от катализатора 1 тем, что он дополнительно был обработан сероводородом. Кислотность водной вытяжки катализатора была равна 5,1 pH.

Таблица 1

Изменение удельной поверхности алюмосиликата в зависимости от обработки перегретым паром при различных температурах

Температура обработки в °С	500	580	650	700	818
Удельная поверхность в *м²/г*	263	240	204	180	93

Методика анализов и аппаратура были подробно описаны в наших предыдущих работах [1, 6, 7].

Исходная бензиновая фракция с т. кип. 89,5—126°, выделенная из бензина нефтей Волжско-Уральских месторождений, имела: n_D^{20} 1,4040

и d_4^{20} 0,7187; содержание ароматических углеводородов составляло 7,0 объемн. % и серы 0,017 вес. %.

Разгонка по Энглеру при 741,6 *мм* рт. ст.

Начало кип. 89,5°	90 % 113,0°
10 % 98,0°	95 % 123,0°
50 % 99,5°	Конец кип. 126,0°

Углеводородный состав фракции с т. кип. 89,5—126° расшифрован нами на 91,4 вес. % [7]; в ней найдено 40 углеводородов, содержание которых было определено количественно при помощи комбинированного метода исследования [11].

Опыты проводились при 450°, 10 *атм* давления водорода, объемной скорости подачи исходной фракции бензина 1,1 и 2,0 час$^{-1}$ и при молярном соотношении водорода и углеводородной смеси, равном 5:1. В реактор загружалось 35 *мл* восстановленного катализатора.

Испытания активности и стабильности катализаторов 3 и 4 показали их весьма малую устойчивость при сравнительно низкой первоначальной активности (содержание ароматических углеводородов в катализаторах 14,0 и 27,5%, соответственно). Так, катализатор 3 уже после 4,5 час. работы снизил свою активность на 89%. Катализатор 4, хотя и обладал более высокой начальной активностью по сравнению с катализатором 3, однако активность его упала на 44% после 3 час. работы. Наиболее высокую активность и значительную стабильность проявили катализаторы 1 и 2, что демонстрируется данными табл. 2.

Таблица 2

Характеристика катализаторов, полученных при реформировании фракции с т. кип. 89,5 — 126°

(T=450°; P_{H_2}=10 *атм*; v=1,0 и 2,0 час$^{-1}$ и H_2:HC=5)

Время работы катализаторов в часах	Константы		Содержание ароматических углеводородов в объемн. %	Время работы катализаторов в часах	Константы		Содержание ароматических углеводородов в объемн. %
	n_D^{20}	d_4^{20}			n_D^{20}	d_4^{20}	
Катализатор 1 (v=2,0 час$^{-1}$)				Катализатор 2 (v=1,0 час$^{-1}$)			
5,00	1,4170	0,7346	31,0	4,00	1,4335	0,7585	40,0
11,00	1,4150	0,7334	27,5	7,00	1,4335	0,7585	40,0
15,00	1,4130	0,7299	24,0	11,00	1,4270	0,7485	36,0
20,00	1,4100	0,7242	18,5	15,00	1,4225	0,7433	30,0
39,00	1,4100	0,7242	18,5	20,00*	1,4130	0,7299	20,0
50,00	1,4090	0,7232	16,5	25,00*	1,4095	0,7239	17,5
55,00	1,4080	0,7229	15,0	39,00*	1,4075	0,7225	14,0
60,00	1,4070	0,7200	13,0	48,00*	1,4070	0,7220	13,0
				56,00*	1,4065	0,7220	12,5

* v=2,0 час$^{-1}$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Исследование каталитических свойств четырех образцов палладиево-алюмосиликатного катализатора показало, что эти катализаторы обладают различной первоначальной активностью и стабильностью. Так, катализатор 1, приготовленный на алюмосиликате, имеющем удельную поверхность 320 *м*²/*г*, оказался наиболее активным и стабильным. В общей сложности он проводил реформирование исследуемой фракции бензина в течение 60 час., причем за первые 5 час. прирост ароматических углеводородов составлял 24%. Затем активность катализатора постепенно падала, и после 60 час. этот прирост составлял всего лишь 6%.

Катализатор 2, приготовленный на алюмосиликате, имеющем удельную поверхность 204 $м^2/г$, вследствие в два раза меньшей объемной скорости подачи исходной фракции бензина обладал более высокой активностью по сравнению с катализатором 1. Прирост ароматических углеводородов на этом катализаторе за первые 7 час. его работы достигал 33%, и после 15 час. он упал до 23%. Далее при работе на объемной скорости 2,0 $час^{-1}$ спустя 56 час. прирост ароматических углеводородов составлял столько же, сколько на катализаторе 1 через 60 час. В общем оба эти катализатора, несмотря на значительное различие в величине удельной поверхности, обладали близкой ароматизирующей способностью.

На всех четырех катализаторах, особенно в первые часы их работы, наблюдался значительный гидрокрекинг исходной углеводородной смеси. Так, на первых двух катализаторах газообразование достигалось 18—20% от веса исходной фракции бензина, хотя спустя 5—7 час. оно уже составляло только 8—10%. Хроматографический [12] анализ состава выходящего газа показал, что он состоял в основном из пропана и бутанов. Кроме того, наблюдалось облегчение фракционного состава жидкого катализата. Все эти данные говорят о том, что исследованные нами катализаторы, по-видимому, более целесообразно применять для реформирования более тяжелых нефтяных фракций, когда, наряду с ароматизацией и изомеризацией требуется также и гидрокрекинг. Следует также указать, что на всех изученных катализаторах наблюдается практически полное обессеривание сернистых соединений, содержащихся в исходной бензиновой фракции. Так, если исходный продукт содержал 0,017% серы, то в катализатах содержание ее падало до 0,001%.

Из сопоставления полученных в настоящей работе данных с таковыми для палладий-глиноземных катализаторов [6, 7] следует, что на палладий-алюмосиликатных катализаторах наблюдается значительно больший прирост ароматических углеводородов (24—33% вместо 17—22%). Исследованием индивидуального состава катализатов, полученных в присутствии палладий-глиноземных катализаторов, было показано [6,7], что в процесс образования ароматических углеводородов вовлекаются не только шестичленные цикланы, но также пятичленные цикланы и алканы. И в данном случае можно предположить, что на палладий-алюмосиликатных катализаторах, судя по приросту ароматических углеводородов, также вовлекаются те же классы углеводородов, но в заметно больших количествах.

Следует отметить, что если уменьшение удельной поверхности палладий-алюмосиликатных катализаторов с 320 до 204 $м^2/г$ не приводит к существенному изменению активности и стабильности их, то дальнейшее уменьшение удельной поверхности, наряду с уменьшением их гидрокрекирующих свойств, приводит и к уменьшению их ароматизирующей способности. Как уже было указано выше, катализатор, приготовленный на алюмосиликате, имеющем удельную поверхность 93 $м^2/г$, оказался менее активным и стабильным по сравнению с первыми двумя катализаторами. Дополнительная обработка палладий-алюмосиликатного катализатора сероводородом не привела к увеличению стабильности этого катализатора, как это имело место в случае палладий-глиноземных катализаторов [5, 7].

ВЫВОДЫ

1. В присутствии четырех образцов 0,5%-ного палладий-алюмосиликатного катализатора, отличающихся величиной удельной поверхности, проведено реформирование фракции 89,5—126° бензина нефтей Волжско-Уральского месторождения.

2. Катализаторы 1 и 2 обладают высокой первоначальной ароматизирующей способностью (в катализаторах образуется до 40% ароматических углеводородов) и значительной стабильностью.

3. Помимо ароматизации, на всех исследованных катализаторах наблюдается практически полное обессеривание исходной фракции.

4. Значительное содержание ароматических углеводородов в катализатах реформинга фракции с т. кип. 89,5—126° на катализаторах 1 и 2 свидетельствует о вовлечении в процесс ароматизации не только шестичленных, но также пятичленных цикланов и н-алканов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.I 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 1067.
2. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР 95, 1211 (1954).
3. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и Е. Л. Агрономов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 501.
4. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, В. Л. Виноградов и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1957, 598.
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и М. А. Ряшенцева, Докл. АН СССР 101, 107 (1955).
6. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1223.
7. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева, Н. Ф. Кононов и Л. Н. Курдюмова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 428.
8. F. G. Ciapetta, J. B. Hunter, Industr. and. Engng. Chem., 45, 147 (1953).
9. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1294.
10. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 32.
11. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 100.
12. М. А. Туркельтауб, Тр. НИИ геофизических и геохимических методов разведки, № 1, 5—15 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

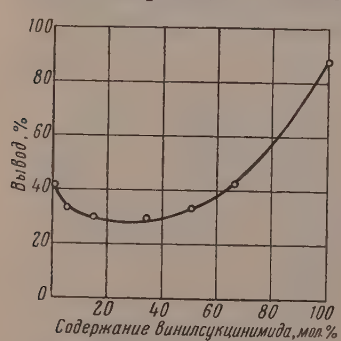
А. Ф. НИКОЛАЕВ, С. Н. УШАКОВ и В. МОШ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 7. СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛСУКЦИНИМИДА И СТИРОЛА

Винилсукцинимид не только сам легко полимеризуется с образованием бесцветного и прозрачного полимера с теплостойкостью, по Вика, до 160° [1], но и способен к образованию сополимеров различного состава с другими мономерами, например метилметакрилатом. Некоторые из таких сополимеров при содержании 50 мол. % винилсукцинимида представляют собой бесцветные и прозрачные органические стекла с теплостойкостью на 30° выше, чем у полиметилметакрилата [2]. В реакции совместной полимеризации винилсукцинимид является менее активным компонентом, чем метилметакрилат. В настоящем сообщении описывается сополимеризация винилсукцинимида и стирола и приводятся некоторые свойства сополимеров.

Опыты по сополимеризации винилсукцинимида и стирола проводились в блоке в запаянных стеклянных ампулах при пяти исходных соотношениях компонентов в присутствии 0,5% перекиси бензоила (ПБ) при 65°. Реакция сополимеризации указанных мономеров при любом составе исходной смеси протекает значительно медленнее, чем при совместной полимеризации винилсукцинимида и метилметакрилата. За 9 час., как видно из фиг. 1, глубина превращения не превышает 50%, причем наблюдается снижение скорости процесса при добавлении винилсукцинимида к стиролу. Лишь при содержании винилсукцинимида в исходной смеси свыше 25 мол. % скорость сополимеризации начинает увеличиваться. Скорость же полимеризации чистого винилсукцинимида значительно выше скорости образования полистирола. Уже через 3 час. выход поливинилсукцинимида превышает 80%, а выход полистирола в 42% достигается только через 9 час.

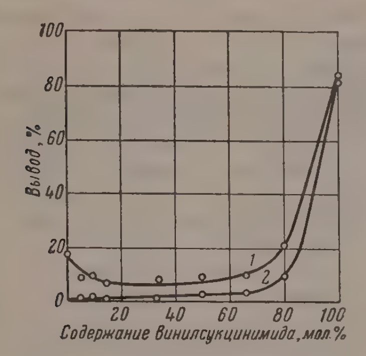


Фиг. 1. Влияние состава исходной смеси на скорость сополимеризации винилсукцинимида и стирола

Сравнение скоростей сополимеризации винилсукцинимида и стирола, проведенное при температурах 50 и 65° в присутствии 0,5% ПБ и азодиизобутиронитрила (АН), при длительности процесса 3 часа, показывает, что скорость как при 50°, так и при 65° выше в присутствии АН и для чистых винилсукцинимида и стирола и для их смесей. Повышение температуры на 15° (см. фиг. 2 и 3) приводит к большему выходу сополимеров при любом составе исходной смеси в присутствии АН, чем в присутствии ПБ.

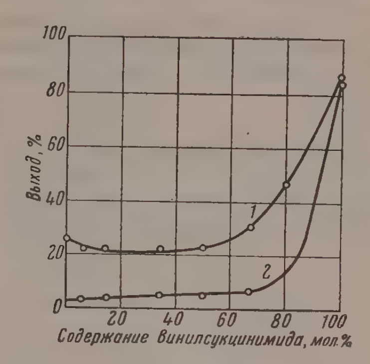
Данные о составе сополимеров, полученных при 65° в присутствии

0,5% ПБ, и приведенные в табл. 1 показывают, что винилсукцинимид в сополимеризации со стиролом является менее активным мономером. А сравнение указанных данных с данными, приведенными в предыдущем сообщении [2], позволяет сделать вывод о том, что сополимеры винилсукцинимида и стирола при неглубокой конверсии более обогащены стиролом, чем сополимеры его с метилметакрилатом обогащены метилметакрилатом.



Фиг. 2. Влияние температуры на скорость сополимеризации винилсукцинимида и стирола в присутствии перекиси бензоила:

1 — 65°; *2* — 50°



Фиг. 3. Влияние температуры на скорость сополимеризации винилсукцинимида и стирола в присутствии азодиизобутиронитрила:

1 — 65°; *2* — 50°

Иначе говоря, стирол при сополимеризации с винилсукцинимидом более активен, чем метилметакрилат.

Сополимеры, полученные с выходом до 50%, представляют собой растворы в смеси мономеров винилсукцинимида и стирола. С целью получения сополимеров в виде блоков, т. е. при 100% превращении, длительность процесса полимеризации была увеличена до 90 час., и процесс осуществлялся по следующему режиму: 30 час. при 50°, по 18 час. при 65 и 85° и по 12 час. при 100 и 120°. Сополимеры были получены как в ампулах, так и в стеклянных формах размером 140 × 70 × 2. Продукты реакции сополимеризации, содержащие 5, 10 и 15 мол.% винилсукцинимида, были бесцветными и прозрачными, а содержащие больший процент винилсукцинимида были непрозрачны. Этот факт говорит о том, что образующиеся сополимеры теряют растворимость в оставшейся смеси мономеров и выпадают из раствора. Прозрачные стекла хорошо вынимаются из формы.

Таблица 1

Состав сополимеров винилсукцинимида (ВС) и стирола, полученных при 65°

Содержание ВС в исходной смеси в мол.%	Степень превращения в %	Содержание ВС в сополимере в мол. %
5,0	14,8	1,51
14,5	18,9	4,67
50,0	20,8	18,70

Сополимеризация винилсукцинимида со стиролом в суспензии может быть проведена аналогично сополимеризации винилсукцинимида с метилметакрилатом [2], с получением гранул размером в 2—3 *мм*. Свойства сополимеров определялись на образцах, полученных как за 3 часа полимеризации, так и на образцах, доведенных до полного превращения.

Растворимость сополимеров определялась в семи растворителях по описанной ранее методике [3]. Сополимеры любого состава растворяются в пиридине, дихлорэтане, метиленхлориде, а полученные при небольшом содержании винилсукцинимида (до 30%) — диоксане и бензоле. Определение чисел осаждения показало, что растворимость сополимеров при увеличении в них содержания винилсукцинимида улучшается.

Характеристическая вязкость растворов сополимеров (η) определялась по относительной вязкости 0,2 %-ных растворов в дихлорэтане по формуле Биллмейера [4]

$$[\eta] \frac{3}{c}(\eta_{\text{от}}^{1/3} - 1).$$

Из данных опытов, представленных в табл. 2, видно, что все сополимеры, полученные в указанных выше условиях, являются сравнительно низкомолекулярными (характеристическая вязкость не превышает 0,55). Молекулярный вес их увеличивается с увеличением содержания винилсукцинимида в сополимере. Кроме того, вязкость сополимеров, полученных в присутствии АН, выше вязкости сополимеров, полученных в присутствии ПБ.

Таблица 2

Некоторые свойства сополимеров

Содержание ВС в сополимере в мол %	[η] ПБ	[η] АН	Теплостойкость, по Вика, в °C	Водопоглощение в %
ПС	0,22	—	83	0,05
1,5	0,25	0,37	—	—
5,0	0,29	0,41	88	0,31
10,0	—	0,45	95	0,38
15,0	0,34	0,49	103	0,50
33,0	0,41	0,54	114	0,70
50,0	—	—	122	0,80
67,0	—	—	126	—
80,0	—	—	140	—

Теплостойкость, по Вика, сополимеров увеличивается, а водостойкость снижается с увеличением в них содержания винилсукцинимида (см. табл. 2). Водопоглощение за 24 часа пребывания в воде сополимеров винилсукцинимида и стирола выше, чем водопоглощение сополимеров винилсукцинимида и метилметакрилата [2], хотя следовало бы ожидать обратного. Это обстоятельство, возможно, объясняется тем, что сополимеры со стиролом имеют молекулярный вес, значительно меньший, чем сополимеры винилсукцинимида и метилметакрилата. Теплостойкость прозрачного и бесцветного сополимера, содержащего 15 мол. % винилсукцинимида, 103°, что на 20° выше полистирола (НС), полученного в тех же условиях (83°).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилсукцинимид был синтезирован и очищен по описанной методике [5]. Стирол перед употреблением перегонялся на ректификационной колонне под вакуумом. Для сополимеризации применялась фракция, кипящая в пределах 60—61° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5465. Перекись бензоила и азодиизобутиронитрил перекристаллизовывались из метилового спирта и высушивались до постоянного веса при 20° (10 *мм* рт. ст.). Методики полимеризации в блоке, растворителе и суспензии, а также выделения сополимеров были аналогичны примененным в предыдущем сообщении [2]. Состав сополимеров высчитывали по содержанию азота, определенного по полумикрометоду Кьельдаля.

Определение констант r_1 и r_2 и более детальная характеристика закономерностей сополимеризации рассматриваемой пары мономеров будут приведены в одном из следующих сообщений.

ВЫВОДЫ

1. Изучены некоторые закономерности совместной полимеризации винилсукцинимида и стирола при 50 и 65° в присутствии инициаторов: перекиси бензоила и азодиизобутиронитрила.

2. Скорость совместной полимеризации зависит от состава исходной смеси и имеет минимум при 25 мол. % винилсукцинимида. Процесс протекает быстрее в присутствии азодиизобутиронитрила.

3. Сополимеры, содержащие до 15 мол. % винилсукцинимида, представляют собой бесцветные прозрачные органические стекла с теплостойкостью, превышающей теплостойкость полистирола (на 20° при содержании 15 мол. % винилсукцинимида), но с несколько пониженной водостойкостью.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
8.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков и И. Г. Красносельская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1627.
2. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков и Р. Б. Гринберг, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1631.
3. С. Н. Ушаков и А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 226.
4. R. Billmeyer, J. Polymer Sci. 4, 83 (1949).
5. А. Ф. Николаев и С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1235.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

Т. А. СОКОЛОВА и Л. А. ОВСЯННИКОВА

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ *o*-, *m*- и *p*-МЕТОКСИ- и *o*-, *m*- и *p*-ЭТОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 2.

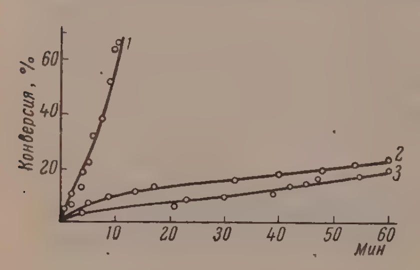
В предыдущем сообщении [1] было показано различие в способности к полимеризации в массе у *o*-,*m*- и *p*-метоксифенилметакриламидов (*o*-, *m*- и *p*-МФМА) и *o*-, *m*- и *p*-этоксифенилметакриламидов (*o*-, *m*- и *p*-ЭФМА). Орто-соединения полимеризовались в присутствии перекиси трет.бутила значительно быстрее, чем мета- и пара-изомеры. Пониженная способность к полимеризации последних объяснялась существованием у этих соединений межмолекулярной водородной связи, наличие которой было показано полученными ИК-спектрами поглощения.

В настоящей работе дилатометрическим методом сравнены скорости полимеризации при 110° шести синтезированных ранее [2, 3] алкоксифенилметакриламидов

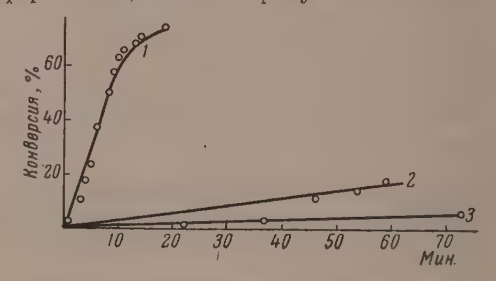
$C_6H_4(OR)$–NH–CO–C(CH_3)=CH_2 (*o*-), $C_6H_4(OR)$–NH–CO–C(CH_3)=CH_2 (*m*-), $C_6H_4(OR)$–NH–CO–C(CH_3)=CH_2 (*p*-),

где R = — OCH_3 и — OC_2H_5

в присутствии перекиси трет.бутила. Полученные результаты представлены графически на фиг. 1 и 2. Как видно из кривых скоростей полимеризации, *o*-МФМА и *o*-ЭФМА полимеризуются значительно быстрее, чем мета- и пара-изомеры как в атмосфере азота, так и в присутствии кислорода воздуха. Это позволяет с бо́льшей определенностью говорить о различии в поведении этих соединений при полимеризации, в зависимости от наличия или отсутствия в них межмолекулярных водородных связей.



Фиг. 1. Полимеризация в присутствии кислорода воздуха:
1 — *o*-МФМА; 2 — *p*-МФМА; 3 — *m*-МФМА



Фиг. 2. Полимеризация в атмосфере азота:
1 — *o*-МФМА; 2 — *m*-МФМА; 3 — *p*-МФМА

Степень поляризации двойной связи винильной группы зависит от наличия сопряженной с ней карбонильной группы, несущей на углеродном

атоме положительный заряд. Неподеленная пара электронов атома азота соседней NH-группы до некоторой степени уменьшает этот положительный заряд карбонильного углерода. Алкоксигруппа повышает подвижность неподеленной пары у атома азота, способствуя уменьшению положитель-

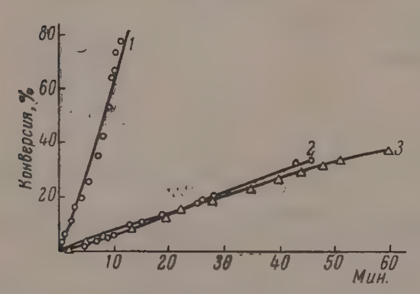
ного заряда на карбонильном углероде. Степень поляризации винильной связи должна понизиться. Это влияние алкоксигруппы в орто- и пара-изомерах должно быть больше, чем в мета-изомере, так как в последнем случае сопряжение алкоксигруппы с неподеленной парой электронов азота нарушено. Однако по скорости полимеризации мета-изомер мало отличается от пара-изомера. Влияние межмолекулярной водородной связи на процесс полимеризации оказывается, по-видимому, доминирующим по сравнению с влиянием алкоксигруппы.

Задерживающее влияние межмолекулярной водородной связи на полимеризацию, помимо стерических причин, по-видимому, можно объяс-

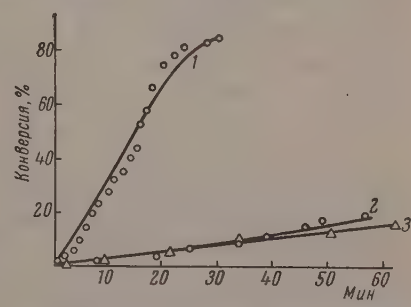
нить тем, что карбонильный кислород, вступая в водородную связь с другой молекулой, утрачивает до какой-то степени характер двоесвязности связи C—O, и следовательно, в меньшей степени влияет на поляризацию двойной связи винильной группы. Активность последней понижается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наблюдения за процессом полимеризации *o*-, *m*- и *p*-МФМА и *o*-, *m*- и *p*-ЭФМА проводились дилатометрическим методом при помощи катетометра. В ампулы брались навеска мономера и перекиси трет.бутила (ПТБ) в коли-



Фиг. 3. Полимеризация в присутствии кислорода воздуха:
1 — *o*-ЭФМА; 2 — *m*-ЭФМА; 3 — *p*-ЭФМА



Фиг. 4. Полимеризация в атмосфере азота:
1 — *o*-ЭФМА; 2 — *m*-ЭФМА; 3 — *p*-ЭФМА

честве 0,13 мол. %. Запаянные ампулы помещались в ультратермостате при 110°. По окончании опыта ампула быстро охлаждалась. Содержимое ампулы растворялось в подходящем растворителе, и полимер выделялся осадителем.

Таблица 1

Свойства исходных мономеров

Мономер	Температура плавления в °С	Температура кипения в °С (*p* в *мм* рт. ст)	Мономер	Температура плавления в °С	Температура кипения в °С (*p* в *мм* рт.ст.)
o-МФМА		141 (2)	*o*-ЭФМА	44,5—45	
m-МФМА	92,5—93		*m*-ЭФМА	96—96,5	
p-МФМА	90,5—91		*p*-ЭФМА	107,5	

Таблица 2

Растворимость полимеров

Полимер	Растворитель						
	ацетон	бензол	спирт	дихлорэтан	хлороформ	диметилформамид	тетрагидрофуран
o-ЭФМА	—**	—	—	+*	+	+	+
o-МФМА	—	—	—	+	+	+	+
m-ЭФМА	—	—	—	Набухает	Набухает	Набухает	Набухает
m-МФМА	—	—	—	»	»	»	»
p-ЭФМА	Набухает	—	—	»	—	+	+
p-МФМА	»	—	—	»	—	+	+

* + растворяется.
** — не растворяется.

Полимеры *m*-МФМА и *m*-ЭФМА обрабатывались растворителем для удаления мономера, так как они ни в чем не растворялись. Выделенные полимеры высушивались до постоянного веса. По полученным данным построены кривые скорости полимеризации (степень превращения от времени), фиг. 1—4. Результаты параллельных опытов давали хорошее совпадение. В табл. 1 приведены свойства исходных мономеров, а в табл. 2—растворимость полимеров.

ВЫВОДЫ

Изучение скорости полимеризации *o*-, *m*-, *p*-метоксифенилметакриламидов и *o*-, *m*- и *p*-этоксифенилметакриламидов показали, что *орто*-изомеры этих соединений, в которых ассоциация молекул отсутствует, полимеризуются значительно быстрее, чем их мета- и параизомеры, молекулы которых ассоциированы при помощи водородных связей.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
28.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова и В. Н. Никитин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 511.
2. Т. А. Соколова, Ж. общ. химии **27**, 2205 (1957).
3. Т. А. Соколова и Л. А. Овсянникова, Ж. общ. химии **28**, 779(1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

В. А. КЛИМОВА и Г. Ф. АНИСИМОВА

ОКИСЛЕНИЕ ДИФЕНИЛАМИНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГАНАТА СЕРЕБРА И ПРОДУКТОВ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

В последние годы в печати появилась серия работ Кербла [1—5], посвященная применению перманганата серебра и продукта его полного термического разложения для целей микроэлементарного анализа. Автор изучал окислительные свойства $AgMnO_4$ и продукта его полного термического разложения*. При сжигании органических соединений с 10-кратным избытком $AgMnO_4$ Кербл получал количественный выход углекислоты и воды. В тех случаях, когда сжигались азотсодержащие соединения, образовывалось некоторое количество нитрозных газов [1]; их выход автор не указывает. Более подробно Кербломом были изучены окислительно-каталитические свойства продукта полного термического разложения перманганата серебра. В частности, Кербл указал на количественное окисление аммиака при пропускании последнего в смеси с кислородом над нагретым продуктом полного термического разложения $AgMnO_4$ [1].

Было интересно исследовать, в какой мере предложенные препараты будут окислять аминогруппу. С этой целью нами был проведен ряд опытов по окислению дифениламина в смеси с перманганатом серебра и продуктом его полного термического разложения. Кроме того, приготовлены и испытаны препараты, полученные частичным разложением $AgMnO_4$. Приготовление перманганата серебра мы производили по прописи Кербла, а разложение проводили в специальном приборе, дающем возможность следить за скоростью и количеством выделяющегося кислорода.

Процесс термического разложения $AgMnO_4$ широко изучен. Разложение с выделением кислорода начинается уже при 100° [6]. Процесс носит автокаталитический характер [7]. Скорость разложения сначала увеличивается, достигает максимума, а затем постепенно уменьшается. Нагревая $AgMnO_4$ (100—120°) в нашем приборе, мы могли наблюдать указанный выше характер его распада. Для получения продукта полного термического разложения нагревание продолжали до прекращения выделения кислорода. Получение частично разложенного перманганата мы производили двумя способами: медленным равномерным частичным разложением и быстрым разложением. Конец разложения в обоих случаях контролировался по убыли в весе перманганата серебра и по количеству выделившегося кислорода. Медленного разложения мы добивались, применяя периодическую смену нагревания и охлаждения разлагаемой пробы. Быстрое разложение проводилось при постоянном нагревании, т. е. так же, как проводят полное разложение $AgMnO_4$, но после того, как скорость разложения достигала максимума, процесс прерывался путем быстрого охлаждения. Следует отметить, что провести разложение таким образом не всегда удается. Вследствие автокаталитического характера процесса разложение $AgMnO_4$ зачастую идет настолько бурно, что прервать его не

* Т. е. продукта, уже не содержащего $AgMnO_4$.

представляется возможным. Нам удалось все же обоими способами получить препараты, очень близкие по составу, однако их окислительное действие оказалось различным. Большую активность имели препараты, полученные по второму способу.

Сожжение дифениламина в смеси с полученными препаратами показало, что окисление аминогруппы до окислов азота происходит по-разному. в зависимости от природы добавляемого препарата. Так, выход окислов азота составляет: с $AgMnO_4$ в среднем — 36% от теории, с продуктом полного термического разложения — 25%, с продуктом частичного термического разложения, приготовленным медленным разложением,—75%, а с приготовленным быстрым разложением — 85%. В последнем случае в отдельных опытах количество окислов азота достигало даже 96% от теории.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения термического разложения перманганата серебра в стеклянную трубку с оттянутым концом (фигура) помещался стеклянный стаканчик, содержащий 0,2 *г* перманганата серебра. Широкий конец трубки закрывался пробкой. Температура внутри трубки контролировалась термопарой. Оттянутый конец трубки присоединялся к аспиратору, и по объему вытекающей из него воды измерялось количество выделившегося кислорода. Потеря в весе определялась взвешиванием стаканчика с препаратом. Нагревание производилось электропечью (100—120°). В том случае, когда необходимо было охладить пробу, чтобы остановить или замедлить процесс разложения, печь отодвигалась, а на соответствующую часть трубки накладывался холодный компресс из мокрой ваты. Полученные данные приведены в табл. 1.

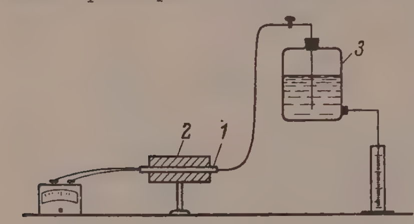


Схема прибора для термического разложения перманганата серебра:

1 — стеклянная трубка, в которую помещен стаканчик с $AgMnO_4$; *2* — электропечь; *3* — аспиратор

Следует отметить, что количество выделившегося кислорода на 5—7 *мл* превышает теоретическое. Избыточный кислород получался главным образом за счет расширения газа от нагревания трубки и частично за счет кислорода, сорбированного на поверхности окислителя. По-

Таблица 1

Данные анализа продуктов разложения $AgMnO_4$, полученных различными способами

Номер опыта	Взято $AgMnO_4$ в *г*	Количество выделившегося O_2 в *мл*	Потеря в весе в *г*	Анализ* продуктов разложения		Способ разложения
				$AgMnO_4$	Ag_2O	
1	0,2	19,5	0,018	Нет	17,7	Нагревание (110°) до прекращения выделения O_2
2	0,2	10,0	0,006	66,6	9,0	Медленное частичное разложение (пробы попеременно нагреваются и охлаждаются)
	0,2	10,5	0,006	66,2	10,6	
3	0,2	9,0		66,0	6,64	Быстрое частичное разложение (110°) (проба резко охлаждается после прохождения максимума скорости)
	0,2	9,5		64,1	7,62	
	0,2			53,0		
	0,2			26,2		

* Анализ производился по прописи Гранта и Каца. [8].

этому количество выделяющегося кислорода может служить только для ориентировки при наблюдении за ходом разложения. Более точные данные дает потеря в весе исследуемого препарата, однако сорбированный кислород и здесь может внести существенную ошибку. Кроме того, при быстром разложении некоторое количество вещества может быть потеряно

Таблица 2

Сожжение в присутствии перманганата серебра

Навеска в *мг*	Количество окислит. в *мг*	Вес NO_2 в *мг*	N_2 в % к вычисленному	Способ сожжения
2,740	28	0,300	40,2	В стаканчике
3,683	73	0,260	26,0	»
2,880	87	0,340	44,0	»
3,250	130	0,333	37,7	»
3,513	175	0,250	26,3	»
3,800	228	0,348	33,8	«
2,150	230	0,230	39,3	»
2,570	26	0,240	34,3	В лодочке
2,812	56	0,350	45,8	»
4,090	122	0,390	35,1	»
2,180	80	0,235	39,3	»
2,820	140	0,170	22,2	»
3,825	230	0,436	45,8	»
3,219	225	0,310	35,5	»

за счет выброса вещества из стаканчика, и поэтому потеря в весе нами не всегда определялась. В основном при оценке полученных препаратов мы базировались на данных анализа. Как видно из табл. 1, были получены 3 типа продуктов термического разложения перманганата серебра; с каждым из них проводился ряд сожжений дифениламина.

Таблица 3

Сожжение в присутствии продукта полного термического разложения перманганата серебра

Навеска в *мг*	Количество окислителя в *мг*	Вес NO_2 в *мг*	N_2 в % к вычисленному	Способ сожжения
3,010	30	0,160	19,5	В стаканчике
2,800	56	0,232	20,4	»
2,668	80	0,170	23,4	»
3,290	140	0,165	18,4	»
2,870	144	0,285	36,5	»
3,275	198	0,260	29,2	»
2,400	168	0,190	29,1	»

Сожжение дефиниламина проводилось на установке для определения углерода и водорода по скоростному методу [9]. Для того чтобы избежать «обратного удара» газов горения и поглощения части их системой предварительной очистки кислорода, была несколько видоизменена пустая трубка для сожжения; она имела диаметр 20 *мм*, длину 600 *мм* и по середине — шарообразное расширение диаметром 60 *мм*. Образовавшиеся окислы азота улавливались раствором двухромовокислого калия в 98%-ной серной кислоте, нанесенным на силикагель [10], и взвешивались [11]. Навеска вещества бралась или в лодочку или в стаканчик для разложения. Вещество засыпалось исследуемым препаратом и смешивалось с ним легким встряхиванием. Во время сжигания через установку проходил ток кислорода со скоростью 35—40 *мл/мин*. Полученные данные приведены в табл. 2—5.

Из приведенных данных видно, что наибольшее количество окислов азота получается при сжигании продуктов частичного термического разложения перманганата серебра, полученного быстрым разложением.

Таблица 4

Сожжение в присутствии продукта частичного термического разложения перманганата серебра, полученного медленным разложением

Навеска в *мг*	Количество окислителя в *мг*	Вес NO_2 в *мг*	N_2 в % к вычисленному	Содержание в % $AgMnO_4$ в продукте разложения
3,550	110	0,680	74,6	66,6
3,180	120	0,670	77,5	Не анализировался
2,967	83	0,570	70,6	»
2,760	85	0,530	68,9	66,2
2,492	105	0,470	69,3	66,2
2,720	85	0,590	80,0	Не анализировался
4,090	180	0,800	80,2	»
3,090	92	0,530	63,0	66,0

Таблица 5

Сожжение в присутствии продукта частичного разложения перманганата серебра, полученного быстрым разложением

Навеска в *мг*	Количество окислителя в *мг*	Вес NO_2 в *мг*	N_2 в % к вычисленному	Содержание в % $AgMnO_4$ в продукте разложения
3,452	138	0,820	87,3	64,1
3,397	45	0,600	65,0	64,1
2,720	90	0,655	88,5	66,0
3,525	70	0,920	96,0	66,0
3,052	115	0,775	93,3	53,0
2,930	75	0,640	80,3	53,0
3,160	120	0,530	61,5	26,2
2,062	155	0,510	90,9	Не анализировался
1,860	155	0,480	94,9	»
2,800	140	0,710	93,2	»

ВЫВОДЫ

1. Приготовлены продукты частичного термического разложения перманганата серебра. Полученные продукты обладают более сильным окислительным действием, чем сам $AgMnO_4$ и продукт его полного разложения. Сожжение дифениламина в их присутствии протекает более спокойно, чем с $AgMnO_4$.

2. Показано, что количество окислов азота при сжигании дифениламина с $AgMnO_4$ и продуктами его термического разложения колеблется от 25 до 96% в зависимости от природы взятого препарата, что объясняется, по-видимому, различным каталитическим действием испытанных препаратов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Körbl, Collection Czech. Chem. Commun., 20, 948 (1955).
2. J. Körbl, Collection Czech. Chem. Commun., 20, 953 (1955).
3. J. Körbl, Collection Czech. Chem. Commun., 20, 1026 (1955).
4. J. Körbl, K. Blabolii, Collection Czech. Chem. Commun. 21, № 2, 318, (1956).
5. J. Körbl, R. Pribil, Collection Czech. Chem. Commun. 21, № 2, 322, (1956)
6. С. Ю. Елович и С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1950, 469.
7. A. Sieverts, H. Theberath, Z. phys. Chem. 100, 463 (1922).
8. G. A. Grant, M. Katz, Can. J. Chem. 32, 1068 (1954).
9. М. О. Коршун, и В. А. Климова, Ж. аналит. химии, 2, 274 (1947)
10. В. А. Климова, М. О. Коршун, Ж. аналит. химии, 6, 230 (1951).
11. В. А. Климова, и К. С. Забродина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 582.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

И. А. ЧЕКУЛАЕВА и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТАНОЛАМИНОВ

СООБЩЕНИЕ 12. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА β-(ДИЭТИЛАМИНО)ЭТАНОЛА И МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Сополимеризация виниловых эфиров этаноламинов с метиловым эфиром метакриловой кислоты изучалась ранее на примере винилового эфира β-аминоэтанола $CH_2 = CHOCH_2CH_2NH_2$ [1, 2] и тривинилового эфира триэтаноламина $(CH_2 = CHOCH_2CH_2)_3N$ [3]. В обоих случаях наблюдались свои особенности. Наличие в виниловом эфире β-аминоэтанола первичной аминогруппы обуславливало образование молекулярных соединений, наряду с сополимерами. Содержание трех винильных групп в тривиниловом эфире триэтаноламина способствовало более активному, по сравнению с винилалкиловыми эфирами [4, 5], вовлечению его в сополимеризацию и образованию преимущественно трехмерных сополимеров.

Представляло интерес изучить также сополимеризацию метилового эфира метакриловой кислоты с таким виниловым эфиром этаноламинов, строение которого исключает возможность указанных выше побочных реакций. В связи с этим в настоящей работе исследовался виниловый эфир β-(диэтиламино)этанола $CH_2 = CHOCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ [6]. Исследуемый эфир полимеризуется под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты (2% катализатора, 60°, 100 час.) с небольшим выходом (7—10%) низкомолекулярного полимера. Сополимеризация винилового эфира с метилметакрилатом проводилась в аналогичных условиях. Данные по сополимеризации приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, прежде всего, что наряду с сополимерами образуются чистые полимеры винилового эфира и метилметакрилата, причем последний только в присутствии преобладающего количества метилметакрилата (88% и выше) в исходной смеси. Кроме того, часть винилового эфира возвращается обратно. Далее, для каждого из двух соотношений винилового эфира и метилметакрилата (50 : 50 и 25 : 75) были выделены две фракции сополимера различного состава и с различными физическими свойствами.

Образование полимеров исходных веществ и нескольких фракций сополимеров различного состава и строения естественно нарушило характерную для винилалкиловых эфиров зависимость выхода и состава сополимеров от соотношения мономеров в исходной смеси. Что же касается максимального содержания звеньев винилового эфира в составе сополимеров, то оно не превышало 50%, так же как и для винилалкиловых эфиров. Было установлено также, что в полученных сополимерах аминогруппа может быть легко превращена в аммониевую группировку при взаимодействии с галоидными алкилами (табл. 3). Таким образом, реакции сополимеризации метилметакрилата с виниловым эфиром β-(диэтиламино)этанола и с незамещенными винилалкиловыми эфирами, инициированные динитрилом азоизомасляной кислоты, наряду с об-

Таблица 1

Сополимеризация винилового эфира β-(диэтиламино)этанола и метилового эфира метакриловой кислоты (ММА)

Номер опыта	Состав исходной смеси в мол. %		Выход			Количество не вступившего в реакцию винилового эфира в %	Молярное содержание эфира в сополимере в %	Вязкость 1%-ного раствора сополимеров в бензоле		Молекулярный вес сополимеров, определенный криоскопически в бензоле
	эфир	ММА	сополимера в % от общего количества	полимера винилового эфира в % от общ. количества	полимера ММА в % от общего количества			$\eta_{абс}$ в сантипуазах	η_0	
1	100	0	—	10,0	—	89,0	100	—	—	39 ; 485
2	95	5	10,0	10,0	—	90,5	50,0	—	—	—
3	88	12	14,0	10,0	—	83,5	46,7	—	—	—
4	75	25	28,0	10,0	—	74,0	35,2	0,723	1,135	2500
5	50	50	Фр. I 22,0	7,0	—	47,5	Фр. I 14,3	Фр. I 0,832	1,306	>5000
			Фр. II 43,0				Фр. II 21,0	Фр. II 0,751	1,180	3650
6	25	75	Фр. I 36,0	4,0	—	50,0	Фр. I 7,8	Фр. I 0,857	1,345	>5000
			Фр. II 44,0				Фр. II 15,5	Фр. II 0,677	1,064	1700
7	12	88	40,0	Следы	56,0	—	13,0	0,672	1,056	1500
8	5	95	38,0		60,0	—	7,0	0,647	1,017	960

щими закономерностями, имеют также и свои особенности. Последние обусловлены различным строением виниловых эфиров и, следовательно, наличием группы основного характера. Для того чтобы выявить, как проявляется это влияние в процессе реакции, необходимы, по-видимому, кинетические исследования. Отличием от винилалкиловых эфиров является также то, что под влиянием перекиси бензоила виниловый эфир β-(диэтиламино)этанола практически не только не полимеризуется, но и не сополимеризуется с метиловым эфиром метакриловой кислоты. Это свойство наблюдалось и для тривинилового эфира триэтаноламина [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризация винилового эфира β-(диэтиламино)этанола (т. кип. 155—157°; n_D^{20}1,4328) и сополимеризация его с метиловым эфиром метакриловой кислоты [т. кип. 38° (60 *мм*); n_D^{20}1,4152] проводилась в стеклянных ампулах, которые нагревались в термостате при 60° непрерывно в течение 100 час. В реакцию бралось 5 *г* исходных продуктов в различном молярном соотношении и 0,1 *г* (2% от суммарного веса мономеров) динитрила азоизомасляной кислоты или 0,2% перекиси бензоила. Результаты опытов приведены в табл. 2. Продукты реакции опытов 5, 6, 7 и 8 растворялись в ацетоне. Из ацетонового раствора метанолом высаживалась фракция I сополимера или полимер метилового эфира метакриловой кислоты. Фильтрат упаривался в вакууме при 20°; остаток растворялся в ацетоне; из ацетонового раствора петролейным эфиром (до 65°)

Таблица 2

Сополимеризация винилового эфира β-(диэтиламино)этанола и метилового эфира метакриловой кислоты

Номер опыта	Состав исходной смеси в *г*		Выход сополимера или полимера в *г*			Количество не вступившего в реакцию винилового эфира в *г*	Содержание азота в сополимере или полимере в %		
	эфир	ММА	фр. I сополимера	фр. II сополимера	полимер винил. эфира		фр. I сополимера	фр. II сополимера	полимер винил. эфира
1	5	0	—	—	0,5	4,45	—	—	9,70 9,69
2	4,82	0,18	—	0,05	0,5	4,35	—	5,91 6,23	— —
3	4,56	0,44	—	0,7	0,5	3,80	—	5,40 5,48	9,25 9,24
4	4,05	0,95	—	1,4	0,5	3,0	—	4,27 4,29	9,74 9,47
5	2,94	2,06	1,1	2,15	0,35	1,4	1,67 2,10	2,78 2,60	—
6	1,62	3,38	1,8	2,2	0,2	0,8	1,11 1,02	2,08 1,97	—
7	0,82	4,18	2,8	2,0	Следы	—	Следы	1,59 1,85	—
8	0,35	4,65	3,0	1,9	»	—	»	1,14 0,80	—

высаживалась фракция II сополимера. Из ацетоноэфирного раствора перегонкой в вакууме выделяли исходный виниловый эфир. В остатке полимер винилового эфира.

Таблица 3

Взаимодействие сополимеров винилового эфира β-(диэтиламино)этанола и метилметакрилата с йодистым метилом

Номер опыта	Количество исходного сополимера в г	Содержание в исходном сополимере		Количество CH_3J в г	Время реакции в час.	Количество полученного сополимера в г	Состав полученного сополимера			Характеристика полученного сополимера
		N в %	винилэфира в мол. %				N	J	аммониев. соль в мол. %	
1	1,1	1,21 1,50	10,0	3,8	24	0,1	1,25 1,14	10,73 10,68	10,0	Бесцветный, твердый
2	0,4	1,63 1,87	13,0	2,7	48	0,2	1,08 1,06	6,98 6,73	6,0	»
3	0,1	4,03	33,3	3,7	24	0,08	2,56 2,55	23,56	28,5	Желтый, твердый
4	1,8	3,37 3,52	28,5	6,8	24	0,5	1,84 1,84	18,33 18,51	19,8	» »

В опытах 1, 2, 3 и 4 продукты реакции отделялись от не вступившего в реакцию винилового эфира перегонкой в вакууме (4—5 *мм*) и растворялись в ацетоне. Из раствора петролейным эфиром (до 65°) высаживался сополимер (фракция II). При упаривании фильтрата в вакууме 20° выделяли полимер винилового эфира. Сополимеры очищались повторным переосаждением из соответствующих растворов и сушились в вакууме (5 *мм*). Полимер винилового эфира сушился в вакууме при 40—50°. Состав сополимеров рассчитывался на основании данных элементарного анализа. С целью проверки наличия полимера метилового эфира метакриловой кислоты во фракции I сополимера (опыт 6) последняя была расфракционирована. Продукт, высаженный из ацетонового раствора исследуемого сополимера минимальным количеством метанола, содержал N 0,57; 0,58, т. е. также являлся сополимером. К ацетоновому раствору некоторых сополимеров винилового эфира и метилметакрилата прибавлялся 3—4-кратный избыток йодистого метила (т. кип. 42°) и смесь оставлялась при 20°. Из раствора серным эфиром высаживался продукт, который по данным анализа отвечал частично превращенному в аммониевую соль сополимеру; он растворялся в метиловом спирте и не растворялся в воде (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. Получены сополимеры винилового эфира β-(диэтиламино)этанола и метилового эфира метакриловой кислоты под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты. Наряду с сополимерами выделены полимеры исходных мономеров.
2. Максимальное содержание звеньев винилового эфира в составе сополимеров не превышает 50 мол. %.
3. Показана возможность превращения звеньев винилового эфира β-(диэтиламино)этанола, находящихся в составе сополимера, в четвертичную аммониевую соль.
4. Перекись бензоила не инициирует полимеризацию указанного винилового эфира и сополимеризацию его с метилметакрилатом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 323.
2. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 134.
3. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, Отд хим. н. 1959, 130.
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 496.
5. А. М. Хомутов, М. А. Мамедов, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 1835.
6. М. Ф. Шостаковский и И. А. Чекулаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 368.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

А. М. ХОМУТОВ, М. А. МАМЕДОВ и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 11. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА ИНИЦИАТОРОВ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛ-Н.БУТИЛОВОГО ЭФИРА И МЕТИЛАКРИЛАТА

Зависимость реакции полимеризации от природы и количества инициатора изучена относительно полно для отдельных мономеров. Подобные исследования для реакции сополимеризации в литературе не встречаются. Имеется указание на то, что природа и количество инициатора мало влияют на относительные константы r_1 и r_2 [1]. Отмечается также, что сополимеризация метилметакрилата и тиовинилового эфира [2] при увеличении инициатора в реакционной среде сопровождается понижением выходов сополимеров, состав же сополимеров изменяется мало. Согласно данным по сополимеризации винилбутилового эфира с метилметакрилатом, природа инициатора влияет на состав и выходы сополимеров [3].

Для простых виниловых эфиров реакция сополимеризации с различными количествами инициатора не изучалась. Необходимость в изучении влияния количества и природы инициатора на реакцию сополимеризации простых виниловых эфиров возникла при выяснении возможности увеличения в составе сополимера звеньев простого винилового эфира более 50 мол. %. С этой целью проведена сополимеризация винил-н.бутилового эфира и метилакрилата с различными количествами инициаторов: перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты. Данные о составе, выходе и молекулярных весах сополимеров, полученных при различных количествах инициаторов, для винилбутилового эфира и метилакрилата приведены в табл. 1. Исходные мономеры брались в следу-

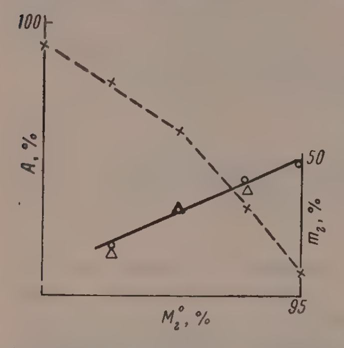
Таблица 1

Выход и состав сополимера метилакрилата (I) и винилбутилового эфира (II) в зависимости от количества и природы инициатора

Количество инициаторов в %		Выход в %	Молярный состав звеньев сополимеров в %		Элементарный анализ на С в %	$\eta_{отн}$
перекись бензоила	динитрил азоизомасляной кислоты		(I)	(II)		
0,144	—	42,83	67,57	32,43	61,60	1,464
—	0,144	43,81	66,73	33,27	61,74	1,419
0,36	—	38,61	65,79	34,21	61,80	1,375
—	0,36	46,02	66,18	33,82	61,84	1,367
0,72	—	40,59	67,02	32,98	61,69	1,315
—	0,72	43,50	70,15	29,85	61,15	1,356
1,08	—	44,15	67,89	32,98	61,54	1,320
—	1,08	44,66	67,89	32,11	61,68	1,374

ющих молярных соотношениях: винилбутиловый эфир 2 *M*, метилакрилат 1 *M*.

Приведенные результаты позволяют сделать заключение, что природа и количество инициатора мало влияют на выходы и состав сополимеров исследованных мономеров, т. е. реакция сополимеризации винилбутилового эфира и метилакрилата при увеличении количества инициатора в реакционной среде не тормозится, как это было установлено при сополимеризации метилметакрилата и β-бутоксиэтилвинилсульфида [2]. Однако не наблюдается и повышения содержания звеньев винилбутилового эфира в сополимере при увеличении количества инициатора в реакционной среде.



A — выходы в %; m_2 — содержание звеньев винил-н.бутилового эфира в сополимере в мол. %; M_2^0 — начальное молярное содержание мономера винилбутил. эфира; ○ — m_2 — при инициировании динитрилом азоизомаслян. кислоты; Δ — m_2 при перекиси бензоила; × — выходы сополимера

Из данных величин вязкости, приведенных в табл. 1, следует, что природа и количество инициатора в реакционной среде влияют на величину молекулярного веса. С увеличением инициатора вязкости уменьшаются, при этом в присутствии перекиси бензоила вязкости уменьшаются больше, чем в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Такое поведение при сополимеризации винилбутилового эфира и метилакрилата в присутствии повышенного количества инициатора, видимо, объясняется тем, что с увеличением количества инициатора начинают доминировать процессы обрыва [4], иными словами, чем больше инициатора имеется в реакционной среде, тем выше концентрация в ней свободных радикалов. Это повышение концентрации свободных радикалов создает большую вероятность обрыва растущей цепи сополимера. Но обрыв растущей цепи сополимера может происходить и по другой причине. Поскольку в реакционной среде преобладает концентрация простого винилового эфира, создаются условия вынужденного присоединения мономера простого винилового эфира к своему радикалу. А это, как отмечалось неоднократно [5], ведет не к росту цепи, а к обрыву ее. Обрыв, по-видимому, более активно происходит в присутствии перекиси бензоила, так как в этом случае молекулярные веса ниже, чем у сополимеров, полученных в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

Таким образом, для изученной пары мономеров не наблюдается влияния количества инициатора и его природы на содержание звеньев простых виниловых эфиров в сополимере и, следовательно, исключается возможность вхождения в его состав звеньев винилбутилового эфира более 50 мол. %. С целью подтверждения этого вывода было интересно провести сополимеризацию винилбутилового эфира с метилакрилатом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при различных молярных соотношениях исходных мономеров и сравнивать полученные результаты с выходами и составом сополимеров тех же мономеров, полученных ранее [6] в присутствии перекиси бензоила. Эти данные приведены на фигуре. Сополимеризация проводилась в присутствии 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты.

Как видно из фигуры, в этой серии опытов не наблюдается влияния природы инициатора на выходы и состав сополимеров. В этом случае также наблюдается закономерность, установленная при сополимеризации простых и сложных виниловых эфиров. С увеличением в реакционной среде винилбутилового эфира выходы падают, а содержание в сополимере звеньев простых виниловых эфиров повышается, но не превышает 50 мол. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризация винилбутилового эфира с метилакрилатом при различных количествах инициатора. Исходные мономеры применялись обычно свежеперегнанные. Для реакции брали 10,8 *г* (0,12 *М*) метилакрилата и 23,92 *г* (0,24 *М*) винилбутилового эфира. Инициаторами реакции служили перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты. Количество инициаторов (в процентах от общего количества мономеров) составляло: 0,14; 0,36; 0,72; 1,08%. Сополимеризация проводилась в стеклянных ампулах при 60° в течение 40 час. Затем ампулы охлаждались и вскрывались. С целью удаления не вступивших в реакцию мономеров содержимое ампулы подвергалось вакуумированию в среде азота. После вакуумирования оставшаяся вязкая масса растворялась в ацетоне, а сополимер осаждался н.гептаном. Для полного убеждения об отсутствии в сополимере свободного мономера экстрагирование н. гептаном продолжалось до отрицательной качественной реакции на двойную связь. После этого с этой же целью сополимеры повторно растворялись в ацетоне и осаждались н. гептаном несколько раз. Высушенные до постоянного веса сополимеры анализировались. Результаты помещены в табл. 1.

Таблица 2

Выход и состав сополимеров метилакрилата (I) и винилбутилового эфира (II)

Молярное соотношение исходных мономеров в %		Количество исходных мономеров в *г*		Выход сополимера в *г*	Эфирные группы метилакрилата, определенные омылением, в %	Молярный состав звеньев в %	
(I)	(II)	(I)	(II)			(I)	(II)
5	95	0,22	4,78	0,35	48,25	52,0	48,0
25	75	1,12	3,88	1,80	53,83	57,54	42,46
50	50	2,31	2,69	2,97	65,12	68,45	31,55
75	25	3,60	1,40	3,92	79,65	82,0	18,0
100	—	5,00	—	4,56	99,17	100	—

Сополимеризация винилбутилового эфира с метилакрилатом при различных молярных соотношениях в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Для сополимеризации бралось 2,31 *г* (0,0245 *М*) метилакрилата и 2,69 *г* (0,0269 *М*) винилбутилового эфира. Условия сополимеризации описаны ранее [7]. Полученный сополимер растворялся в ацетоне и осаждался н. гептаном. Для полного удаления непрореагировавших мономеров сополимер экстрагировался н. гептаном до отсутствия качественной реакции на двойную связь. Сложные эфирные группы метилакрилата определялись методом омыления [7]. Аналогичным образом получены сополимеры при других молярных соотношениях исходных мономеров. Полученные результаты приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция сополимеризации метилакрилата и винилбутилового эфира при различных количествах инициатора.

2. Увеличение инициатора в реакционной среде уменьшает величину молекулярного веса сополимеров и не влияет на их состав и выходы.

3. Природа инициатора не сказывается на составе и выходах сополимеров метилакрилата и винил-н.бутилового эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Институт химии
Академии наук АзССР

Поступило
17.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и Г. А. Штрайхман, Успехи химии 3, 265 (1950).
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1230.
3. А. М. Хомутов, Диссертация, М., 1954, стр. 62.
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 236.
5. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 494.
6. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 133.
7. А. М. Хомутов и М. А. Мамедов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 327.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН и В. А. НЕТЕРМАН

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

В предыдущем сообщении [1] были изложены краткие данные о результатах изучения взаимодействия винил-н.бутилового и винил-фенилового эфиров с перекисью бензоила. Было показано, что образуются полимеры с короткими цепями, в которых начальные и концевые группы цепи —бензоатные радикалы $C_6H_5COO(CH_2CHOR)_n\ OCOC_6H_5$.

В реакциях полимеризации радикального характера, приводящих обычно к очень длинным цепям, чрезвычайно трудной задачей является нахождение начальных и особенно концевых групп цепи, проливающее свет на механизм инициирования и окончания или обрыва цепи. Однако из работ Прайса [2] известно, что в полимерах, полученных под влиянием перекиси бензоила, были обнаружены бензоатные и фенильные радикалы. Развитие работ в этом направлении шло двумя путями: с одной стороны, изучали распад перекиси в различных средах и условиях, а с другой,— получали полимеры с более короткими цепями. Так, например, разложение перекиси бензоила в CCl_4 приводит к образованию хлорбензола, CO_2 и гексахлорэтана [3]:

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2C_6H_5COO \rightarrow 2C_6H_5 + 2CO_2;$$

$$C_6H_5 + CCl_4 \rightarrow C_6H_5Cl + CCl_3; \quad 2CCl_3 \rightarrow Cl_3C - CCl_3.$$

Эдвард и Майо [4] предложили иной механизм этой реакции:

$$C_6H_5COO + CCl_4 \rightarrow C_6H_5Cl + CO_2 + \dot{C}Cl_3.$$

Инициирование олефинов перекисью бензоила в CCl_4 привело к образованию новых типов соединений [5], отличающихся короткими цепями (20—60 *М* олефина на 1 *М* разложившейся перекиси), в которых начальные и конечные группы цепи — радикалы, возникшие из CCl_4. Механизм реакции был предложен Карашом с сотрудниками [6].

$$\dot{x} + \dot{C}Cl_4 \rightarrow x\dot{C}l + \dot{C}Cl_3; \; \dot{C}Cl_3 + CH_2 = CH - CH_2R \rightarrow$$

$$\rightarrow CCl_3CH_2\dot{C}HCH_2R; \; CCl_3CH_2\dot{C}HCH_2R + CH_2 = CH - CH_2R \rightarrow$$

$$\rightarrow CCl_3CH_2CH\,(CH_2R)\,CH_2\dot{C}HCH_2R \text{ и т. д.}; \; CCl_3\,(CH_2CHCH_2R)_n$$

$$CH_2\dot{C}HCH_2R + \dot{C}Cl_4 \rightarrow CCl_3\,(CH_2CHCH_2R)_nCH_2CHClCH_2R + \dot{C}Cl_3.$$

Радикал X возникает из перекиси (инициатора), из чего ясен цепной механизм реакции. Однако бывает и так, что цепь включает в себя смешанные участки из инициатора и второго компонента [7]. В не-

$$C_6H_5COO^{\bullet} + \text{(ring)} \longrightarrow C_6H_5COO\text{(ring)}^{\bullet} \xrightarrow{CCl_4} C_6H_5COO\text{(ring)}\text{—}Cl + \dot{C}Cl_3$$

которых случаях возможно образование низкомолекулярных продуктов и в отсутствие второго компонента. При действии перекисей на олефины аллильного типа, или с длинной цепью, с расположением двойной связи по середине молекулы, или же на простые эфиры образуются главным образом димеры и тримеры. Атака радикалов инициатора происходит не по двойной связи, а по α-метиленовым группам, по отношению к двойным связям или кислороду, с отрывом Н-атома [8,9].

$$RCH_2CH = CH - CH_2R' \rightarrow R\dot{C}H_2 - CH = CH - CH_2R' + RCH_2CH = CH - \ddot{C}HR' \quad (1)$$

$$CH_3CH_2OR \xrightarrow{(C_6H_5COO)_2} CH_3CH(OR)OCOC_6H_5 + C_6H_5COOH. \quad (2)$$

До недавнего времени считалось, что виниловые эфиры, в отличие от других олефинов, могут реагировать лишь по ионному механизму [10, 11], однако исследованиями последних лет как нашей лаборатории [12—15], так и других исследователей [16] показано, что виниловые эфиры могут реагировать и по свободнорадикальному механизму: присоединение H_2S, меркаптанов, CCl_4 к винилалкиловым эфирам, так же как полимеризация и сополимеризация, под влиянием радикальных инициаторов. К попыткам полимеризовать виниловые эфиры под влиянием перекиси бензоила нужно отнести работу Лосева с сотрудниками [17], выделившего 2% полимера винил-н.бутилового эфира с 5% перекиси бензоила; в тех же условиях, по утверждению автора, винилфениловый эфир остается неизменным. Реппе [18], Исагулянц с сотрудниками [19] сообщали о получении полимера винилдекалилового эфира и, наконец, Багдасарян и Милютинская [20], изучая распад перекиси бензоила в смеси бензоила и винил-н.бутилового эфира, указали, что образуется вязкий продукт из винил-н.бутилового эфира. Строение и состав выделенных продуктов авторами не установлены. Однако, вопреки утверждению Лосева [17], нами показано, что винилфениловый эфир более бурно реагирует с перекисью бензоила, чем винилалкиловые эфиры в одинаковых условиях.

Мы изучали распад перекиси бензоила в винил-н.бутиловом, винилфениловом, петролейном эфирах, смеси петролейного и винил-н.бутилового эфиров и в дибутилацетале в больших концентрациях против обычно применяемых в реакциях полимеризации и сополимеризации. При этом было установлено, что виниловые эфиры довольно легко реагируют с перекисью бензоила с экзотермическим эффектом, нередко взрывоподобно, однако для начала реакции требуется нагревание смеси. Перекись бензоила почти нацело распадается на бензоатные радикалы, которые присоединяются к винилалкиловым эфирам с образованием либо продуктов эквимолекулярного присоединения, либо более высокомолекулярных веществ типа теломеров. Вновь образованный радикал $C_6H_5COOCH_2\dot{C}HOR$ не является, по-видимому, столь активным, чтобы вызвать развитие длинной цепи, что подтверждается результатами работы, проведенной в нашей лаборатории Шостаковским, Шапиро и Сидельковской [21]; под влиянием перекиси бензоила (0,1—0,05%) они получали соединения с небольшим молекулярным весом порядка ~1000—1200. При больших концентрациях перекиси образуются преимущественно низкомолекулярные продукты (табл. 1).

Изучение реакции распада перекиси бензоила проводилось в основном в непрерывном токе сухого азота, однако ведение реакции в атмосфере воздуха, а также в запаянных ампулах, приводит к тем же результатам [21].

В начальном периоде реакция сопровождается выделением небольших количеств CO_2. Продукты реакции выделяют отгонкой растворителя в вакууме до постоянного веса. Строение полученных «остатков» было доказано гидролизом и алкоголизом:

$C_6H_5COO^{\bullet} + CH_2{=}CHOR \longrightarrow C_6H_5COOCH_2\dot{C}HOR \longrightarrow C_6H_5\dot{C}OOCH_2CH(OR)OCOC_6H_5$

$\searrow C_6H_5COO(CH_2CHOR)_nOCOC_6H_5$

$C_6H_5-C(=O)-O-[CH_2-CHOC_4H_9]_n-OCOC_6H_5$:

- HOH $\rightarrow HOCH_2CHO + 2C_6H_5COOH + C_4H_9OH$
- HOH $\rightarrow C_6H_5COOCH_2CHO + C_6H_5COOH + C_4H_9OH$
- $\rightarrow C_6H_5COOCH{=}CH{-}OC_4H_9 + C_6H_5COOH$ $\rightarrow C_6H_5COOCH_2CHO$; $C_4H_9OCH_2CHO$
- C_2H_5OH, H^+ $\rightarrow C_6H_5COOCH_2CH(OC_2H_5)_2 + C_6H_5COOCH_2CH{=}CHCH(OC_2H_5)_2 +$ $+ C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_2H_5)_2$

Как видно из приведенной схемы, эти «остатки» представляют собой ацилали мономерного и низкотеломерного характера, в которых начальные и концевые группы — бензоатные радикалы. Продукты реакции («остатки») отличаются нестойкостью и при хранении, а также при попытках перегнать их претерпевают различные превращения, что вообще характерно для ацилалей бензойной кислоты*. В петролейном эфире распад перекиси в тех же условиях протекает с выделением на 1 *М* перекиси бензоила — 1*М* CO_2 и 1*М* C_6H_5COOH.

Таблица 1

Зависимость величины молекулярного веса от концентрации перекиси бензоила

Номер опыта	$CH_2{=}CHOR$, где R=	Содержание перекиси к весу винилового эфира в %	Температура начала реакции в °C	Средний мол. вес	Выход в % на вес перекиси
1/1	C_4H_9	1,0	71,0	593	311
2/3	C_4H_9	10,0	68,5	396	192
3/7	C_4H_9	20,0	65,5	368	178
4/9	C_4H_9	40,0	59,5	345	167
5/11	C_4H_9	50,0	53,6	335	162
6/14	C_4H_9	100,0	50,0	395	154
7/15	C_6H_5	10,0	90,0	562	330

Взаимодействие перекиси бензоила с винил-н.бутиловым эфиром (эквимолекулярное соотношение) в растворе петролейного эфира носит подчиненный характер, так как при этом из 1 *М* перекиси выделяется ~0,63 *М* CO_2; 1,4 *М* C_6H_5COOH; 0,38 *М* бутанола. В дибутилацетале — на 1 *М* перекиси — соответственно: 0,68 *М* CO_2; 0,98 *М* C_6H_5COOH и ~1 *М* C_3H_7CHO. Таким образом, в указанных растворителях реакция протекает по RH-схеме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. Винил-н.бутиловый эфир абсолютный т. кип. 92,7—93,1 (755,6 *мм*); n_D^{20} 1,4022; винилфениловый эфир, т. кип 154—154,5° (749,9 *мм*); n_D^{20} 1,5230; петролейный эфир с т. кип. 80—102°

* Специально синтезированный более простой ацилаль $CH_3CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5$ при хранении распался с выделением следующих веществ: C_4H_9OH, C_6H_5COOH, $CH_3CH(OC_4H_9)_2$ и $C_6H_5COOC_4H_9$.

и 120—156°; дибутилацеталь имел т. кип. 185—185,8° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4090; перекись бензоила очищалась, по Нозаки и Бартлетту [22], высаживанием метанолом из хлороформенного раствора, т. пл. 102,7—103°, по анализу с KJ соответствовала 99,95—100,1 %. Распад перекиси бензоила осуществлялся в приборе на шлифах. Прибор состоял из трехгорлой литровой колбы с обратным восьмишариковым холодильником, рубашкой для термометра и вводной трубки. Холодильник соединялся с системой из буферной склянки, двух последовательно соединенных змеевиковых ловушек, охлаждаемых до —40—50° сухим льдом в ацетоне, $CaCl_2$ трубки, трех *V*-образных трубок, с кранами на отводных трубках, наполненных аскаритом. Азот пропускался из баллона через щелочной раствор пиррогалола, H_2SO_4, щелочь, $CaCl_2$ и вату. По загрузке перекиси и винилового эфира через систему продувался ток азота в течение 1,5—2 час., после чего включался обогрев (электрическая водяная баня). Начало реакции отмечалось выделением пузырьков газа гроздьями с отдельных мест поверхности перекиси, которое вскоре развивалось по всей поверхности, температура быстро повышалась, превышая температуру бани, реакционная масса вскипала (нередко с выбросом продуктов через холодильник). Для полноты завершения реакции нагревание продолжалось ~90° в течение 1—2 час. при постоянном пропускании азота, которое продолжалось и по охлаждении до комнатной температуры. Не вошедший в реакцию эфир удалялся в вакууме при 2—4 *мм* и улавливался в змеевиковые приемники, охлаждаемые до —70—75° до постоянного веса «остатка», под конец при легком нагревании (~40°).

Таблица 2

Баланс реакции разложения перекиси бензоила

Номер опыта	Формула растворителя	Вес в *г*	Перекись бензоила в % к весу растворителя	Продукты реакции в *г*			Баланс продуктов реакции в %
				CO_2	возвращено растворителя	«остаток»	
1	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	400,0	1	0,022	386,90	12,42	98,84
2	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	119,95	10	0,2669	107,49	23,33	99,39
3	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	120,12	10	0,1849	108,10	22,76	99,16
4	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	60,25	10	0,0602	54,52	10,94	98,90
5	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	239,93	10	0,3613	216,23	45,87	99,47
6	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	60,03	20	0,0253	50,26	20,19	97,82
7	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	120,04	20	0,241	99,35	42,69	98,76
8	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	120,14	20	0,241	100,20	42,67	99,08
9	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	60,06	40	0,433	42,53	40,07	96,53
10	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	59,99	50	0,0214	40,32	48,18	98,37
11	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	60,12	50	0,0152	38,29	49,11	97,12
12	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	59,94	50	0,0205	31,79	46,56	87,07 (бурно)
13	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	49,98	100	0,6712	19,76	78,15	99,12
14	$CH_2{=}CHOC_4H_9$	50,06	100	0,6143	22,78	76,11	99,53
15	$CH_2{=}CHOC_6H_5$	120,10	10	0,4825	91,66	39,53	99,62
16	$CH_3CH(OC_4H_9)_2$	119,89	10	1,4698	135,07	13,38	97,71
17	Петролейный эфир	119,95	10	1,4580	125,57	2,1148	97,80
18	»	120,29	10	2,0395	126,43	3,7981	99,07
19	Петролейный эфир+ +$CH_2{=}CHOC_4H_9$	119,84 4,96	— 100	1,3100	117,42	5,40	99,27

Из табл. 2 можно видеть повторимость опытов. В опытах 17—19 в вес остатка включен вес возвратившейся перекиси бензоила (подробно об этом в описании эксперимента). Остатки, полученные в опытах 1—15, не содержали непрореагировавшей перекиси и свободной бензойной кислоты. Характеристика «остатков» дана в табл. 3.

Таблица 3

Физические константы и аналитические данные выделенных «остатков»

Номер опыта	$C_6H_5COO(CH_2CHOR)_n \cdot OCOC_6H_5$ $n =$	n_d^{20}	d_4^{20}	Найдено в % C	Найдено в % H	Вычислено в % C	Вычислено в % H
1/1	5,1	1,4844	1,076	71,89; 71,72	9,63; 9,45	71,12	9,50
2/3	2,27	1,5089	1,069	70,54; 70,75	8,02; 8,14	70,56	7,74
3/7	1,62	1,5139	1,074	70,75; 70,60	7,46; 7,70	70,56	7,74
4/9	1,54	1,5188	1,077	70,26; 70,36	7,53; 7,56	70,15	6,48
5/11	1,37	1,5203	1,080	71,08; 70,90	7,50; 7,51	70,15	6,48
6/14	1,29	1,5186	1,094	70,50; 70,49	7,10; 7,14	70,15	6,48
7/15	4,63	1,5848	—	77,68; 77,38	6,21; 6.14	76,94	5,98

Примечание. В опытах 1—6 $R{=}C_4H_9$; в опыте 7—$R{=}C_6H_5$

Гидролиз «остатка» (**опыты 13 и 14**). Навеска «остатка» и 6-кратное количество дистиллированной воды нагревались либо в трехгорлой колбе, либо в запаянной ампуле до 95—99°, в течение 3—4 час. и оставлялись на ночь. Продукты гидролиза состояли из прозрачного, бесцветного водного раствора, желтоватого густого масла на дне и нерастворимой бензойной кислоты в виде длинных игл. Содержимое колбы экстрагировалось эфиром. Все эфирные вытяжки обрабатывались 5—7%-ным раствором $NaHCO_3$ (взятым в избытке, против теоретически рассчитанного) в течение 20—30 мин. в колбе с механическим перемешиванием до полного прекращения выделения пузырьков CO_2. Эфирный раствор сушился над $MgSO_4$. Таким образом, в результате гидролиза получено три раствора: 1) водный раствор гидролизата, 2) щелочной раствор солей органических кислот и 3) эфирный раствор нейтральных продуктов. Данные гидролиза сведены в табл. 4. Водный раствор гидролизата продувался азотом для удаления эфира, так как при нагревании раствор желтел: он давал фиолетовую окраску с фуксиносернистой кислотой и моментально положительную реакцию с раствором фелинга на холоду, что указывало на наличие $HOCH_2CHO$ (I). Однако выделить соединение (I) в индивидуальном виде нам не удалось из-за его нестойкости. Он был выделен в виде 2,4-динитрофенилозазона из гидролизата количественным методом по Идлессу [23]. Гидролизат содержал 15—16% от теории гликолевого альдегида. Выделенный озазон имел т. пл. 235—236° (из бензола). Найдено: N 26, 97; 26,73%. $C_{14}H_{10}O_8N_8$ (II). Вычислено: N 26,80%.

Таблица 4

Продукты гидролиза «остатка»

Номер опыта	Навеска в г	Количество в % нейтральных продуктов	Количество в % бутанола	Количество в % бензойной кислоты	Общий выход в %
1	15,82	53,98	11,50	28,19	93,67
2	34,73	57,01	11,52	29,97	98,50
3	72,00	54,35	11,72	32,43	98,50

Из данных, помещенных в табл. 4, следует, что гидролиз в нейтральной среде протекает главным образом по ацилальной группе.

Из второго щелочного раствора при подкислении 2 N соляной кислотой выделена бензойная кислота с т. пл. 121,5—122° (из воды); смешанная проба с образцом чистой C_6H_5COOH не давала депрессии. Третий эфирный раствор нейтральных продуктов подвергался разгонке после удаления эфира. Однако в процессе разгонки в вакууме отщеплялась бензойная кислота, для удаления которой требовались дополнительные обработки водным раствором $NaHCO_3$, сушки и повторных разгонок. Приводим данные третьего опыта гидролиза (табл. 4). Из 38,77 *г* «остатка» получено:

Фракция I с т. кип. 23—24° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,3990; 8,44 *г* (уловлена в змеевик при —70°).

Фракция II с т. кип. 100,8—102,8° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5240—7; 27 *г*.

Фракция III с т.кип. 144,5—156,6°, главная масса 154—156°,(1,5 *мм*); n_D^{20} 1,5050; 17,51 *г* (частичное разложение), остаток, 4,11 *г*.

Фракция I оказалась бутанолом с т. кип. 115,2—117° при нормальном давлении; n_D^{20} 1,3992.

Из фракции II после многократных разгонок, чередующихся обработками раствором $NaHCO_3$, выделен $C_6H_5COOCH_2CHO$ (III) со следующими константами: т. кип. 95 (1 *мм*); 98° (1,2 *мм*); 99—100° (1,3 *мм*); n_D^{20} 1,5240; d_D^{20} 1,194; MR 42,07 мол. вес. 175,16; 177,10; С 66,07; 65,91%; Н 5,08; 5,18% $C_9H_8O_3F_3$. Вычислено MR 42,23; мол. вес. 164,15; С 65,88%; Н 4,91%; его 2,4-динитрофенилгидразон $C_6H_5COOCH_2CH=N-NHC_6H_3(NO_2)_2$ (IV) имел т. пл. 187—187,5°; найдено N 16,80, 16,76%. $C_{15}H_{12}N_4O_6$. Вычислено N 16,27%. Эта вязкая глицеринообразная жидкость очень приятного цветочного запаха, при стоянии кристаллизующаяся. Попытка окисления (III) в бензоатгликолевую кислоту со щелочным раствором Ag_2O, по Делепину и Бонету [24], не увенчалась успехом, так как происходил, очевидно, с большей скоростью гидролиз в щелочной среде, и нам удавалось выделить бензойную кислоту и немного смолы. Из фракции III после аналогичных перегонок и обработок содовым раствором выделено $C_6H_5COOCH\text{-}CHOC_4H_9$ (V): т. кип. 137—141° (2 *мм*); главная масса имеет т. кип. 141°; n_D^{20} 1,5260, d_4^{20} 1,0974, MR 61,63, мол. вес 218,8, 210,9; С 70,81%; Н 6,81 %. $C_{13}H_{16}O_3F_4$. Вычислено: MR 61,46, мол. вес. 220,3, С 70, 86%, Н 7,32%. Вещество (V)—вязкая жидкость, слабоэфирного запаха. При обработке водным раствором солянокислого 2,4-динитрофенилгидразина выделено два продукта: 1) $C_4H_9OCH_2CH=N-NHC_6H_3(NO_2)_2$ (VI) с т. пл. 213—219°; N 18,74; 18,84%. $C_{12}H_{16}O_5N_4$. Вычислено N 18,91%.

2) $C_6H_5COOCH_2CH=N-NHC_6H_3(NO_2)_2$ (IV) т. пл. 187,5 — 187,8°. Найдено N 16,59, 16,48%. $C_{15}H_{12}O_6N_4$. Вычислено N 16,27%. В результате указанных обработок с целью выделения достаточно чистых индивидуальных веществ свыше 50% отпадает в виде смол, которые, однако, дают положительные реакции на альдегидные группы и двойные связи.

Алкоголиз «остатка» (опыт 13). Опыт проводился в трехгорлой колбе с механическим перемешиванием. Смеси из 18,11 *г* вещества, 20 *мл* C_2H_5OH, содержащего 1% газообразного HCl, перемешивалась в течение 3 час.; температура повысилась с 12,5 до 51°. Далее реакционная смесь разбавлялась эфиром и обрабатывалась содовым раствором; для связывания органических кислот нижний слой несколько раз извлекался эфиром. Все эфирные вытяжки сушились над $MgSO_4$. По отгонке эфира в вакууме продукты реакции перегонялись в токе азота. После многократных разгонок выделены следующие три продукта:

1) $C_6H_5COOCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (VII); т. кип. 123—125° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4886, d_4^{20} 1,0433; MR 65,59, мол. вес. 245, 241,4; С 66,10, 66,12%; Н 7,92, 7,96%; $C_{13}H_{18}O_4F_3$. Вычислено: MR 63,57; мол. вес 238,27; С 65,51% Н 7,61%.

2) $C_6H_5COOCH_2CH=CH-CH(OC_2H_5)_2$ (VIII); т. кип. 143 — 153°

(2 *мм*); n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 1,025; MR 73,36 мол. вес 269,1; 263,6; C 68.32%; H 7,27; 7,29%; $C_{15}H_{20}O_4F_4$. Вычислено: MR 72,34; мол. вес 264,31; C 69,14%; H 7,61%.

3) $C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (IX), т. кип. 178—182° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,034; MR 94,61; мол. вес 289,0; 285,4; C 67,45; 67,43%; H 8,42; 8,54%; $C_{19}H_{30}O_5F_3$. Вычислено: MR 92,925; мол. вес 338,43; C 67,43%; H 8,94%.

Из (VII) получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 187,3—187,6, не давший депрессии в температуре плавления с (IV).

Попытка получения в данных условиях, а также при предварительном гидролизе 2,4-динитрофенилгидразонов из (VIII) и (IX) не увенчалась успехом, так как хотя и выпадали осадки, но они были сильно загрязнены смолой и не поддавались очистке и перекристаллизации. При разгонке «остатков» также удается выделить небольшие количества (III) и (V).

Из полученных результатов следует, что 50% «остатка» состоит из ацилалей: $C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5$ и $C_6H_5COO\,CH_2CH(OC_4H_9)_2OCOC_6H_5$, остальные 50%, по-видимому, высшие теломеры, в которых $n = 3,4$ и т. д.

Взаимодействие перекиси бензоила с различными растворителями. Опыт 17. Реакция проводилась в указанных выше условиях. Из 119,95 *г* петролейного эфира, т. кип. 80—102°, 11,96 *г* перекиси бензоила (~10%) возвращено неразложившейся перекиси 1,93 *г* (т. пл. 102,5—103°); обнаружено в растворенном состоянии 0,1848 *г*, итого 2,1148 *г* неразложившейся перекиси, жидкой фазы — 125,57 *г*; CO_2 1,45803 *г* (83,42% на перекись), в змеевик уловлено 3,02 *г*, откуда выход продуктов реакции на исходные вещества равен 97,73%.

Опыт 18. Петролейного эфира — 120,29 *г*, перекиси бензоила, — 11,99 *г*; получено: неразложившейся перекиси 0,7981, из них в кристаллах 0,6289 *г*, в растворе — 0,1692 *г*, жидкой фазы 126,43 *г*, CO_2 — 2,03948 *г* (102,6%). Выход продуктов реакции — 99,27%.

Опыт 19. Из 119,84 *г* петролейного эфира (т. кип. 120—156°) 4,96 *г* винил-н. бутилового эфира и 11,80 *г* перекиси бензоила получено: «остатка» (кашицеобразная масса) — 15,40 *г*, отгон в вакууме 118,92 *г*, CO_2 (привес в трубке с аскаритом) 1,3100 *г* (62,53% на перекись бензоила). Выход всех выделенных продуктов реакции равен 135,63 *г* (99,27%). «Остаток» давал качественно положительную реакцию на перекись, однако при растворении его в 32 *мл* $CHCl_3$ и осаждении 150 *мл* CH_3OH не выпало никакого осадка. CH_3OH и $CHCl_3$ отогнаны в вакууме, остаток растворен в эфире и обработан 5%-ным раствором $NaHCO_3$ (взятым в избытке). Из бикарбонатного раствора подкислением 2*N* HCl выделено 8,3 *г* C_6H_5COOH (69,81% на перекись). Из эфирного раствора, просушенного $MgSO_4$ после отгонки эфира, получено: фракция I с т. кип. 27—28° (6 *мм*); оказавшаяся бутанолом с т. кип. 115—116° (758 *мм*); n_D^{20} 1,3990; 1,4 *г*; фракция II с т. кип. 108—184° (6 *мм*) с частичным разложением, отщеплением C_6H_5COOH, кристаллизующейся в холодильнике (небольшое количество), которая в дальнейшем не исследовалась. Отгон давал положительные реакции с фуксиносернистой кислотой, бромной водой и обесцвечивал водный раствор $KMnO_4$, что указывало на наличие альдегидной группы и двойных связей. Для определения винилового эфира или его производных отгон подвергался гидролизу 2%-ной H_2SO_4 и анализировался бисульфитным методом. Найдено 8,67% альдегида.

Опыт 20. При разложении 12,03 *г* перекиси бензоила в 119,89 *г* дибутилацеталя получено: в ловушке 1 в аппарате реакции 0,66 *г* вещества с $n_D^{17,5}$ 1,4431, в ловушке 2 при разгонке продуктов реакции 5,52 *г* вещества с $n_D^{19,5}$ 1,4280 и 107,86 *г* дибутилацеталя с n_D^{19} 1,4080. CO_2 — 1,4698 *г*, остатка белой кристаллической массы 13,38 *г*. Продукты, уловленные в ловушке 1, давали положительную реакцию на C_6H_6 по экспресс-методу, описанному в книге Житковой [25] (бурое кольцо и затем окрас-

ка всей смеси). Продукты ловушки 2 давали положительные реакции на альдегиды; с бисульфитом натрия найдено ~70% карбонильного соединения, из которого с 2,4-динитрофенилгидразином выделен соответствующий гидразон масляного альдегида: $C_3H_7CH = N - NH - C_6H_3(NO_2)_2$; т. пл. 123,5—124°; найдено C 47,40; 47,24; H 4,27; 4,33; N 22,48; 22,35%, $C_{10}H_{12}O_4N_4$. Вычислено N 22,21; C 47,64; H 4,76%.

Из остатка обработкой с 5%-ным $NaHCO_3$ в эфирном растворе и дальнейшим подкислением бикарбонатного раствора выделено 5,87 г C_6H_5COOH и смолообразный остаток в количестве 6,08 г.

ВЫВОДЫ

1. Перекись бензоила в среде виниловых эфиров распадается на бензоатные радикалы, которые вызывают теломеризацию соответствующих простых виниловых эфиров.
2. В петролейном эфире и дибутилацетале реакция протекает по RH-схеме.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и В. А. Нетерман, Докл. АН СССР 103, № 2, 265 (1955).
2. C. C. Price, Reactions at carbon-carbon double bounds, Inter. science, N. Y., 1946, стр. 76.
3. W. A. Waters, The Chemistry of free radicals, Clorendon, Press Oxford, 1948, стр. 166.
4. W. Edwards, T. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1265 (1950).
5. E. C. Kooyman, Recueil trav. chim. 69, 492 (1950); E. C. Kooyman, E. Farenhorst, Recueil trav. chim. 70, 867 (1951).
6. M. S. Kharasch и др., J. Amer. Chem. Soc. 69, 1100, 1105 (1947).
7. M. D. Peterson, A. G. Webel, Амер. пат. 2395292; 2409863; Dupont de Nemours, 1946; Англ. пат. 581899 (1946).
8. S. A. Harrison, D. H. Wheeler, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2379 (1954).
9. W. E. Kass, J. Amer. Chem. Soc. 69, 500 (1947).
10. E. S. Schildknecht, Industr. and Engng. Chem. 41, №12, 2891(1949).
11. W. Kerr, Macromolecular Chem. 1, 229(1948).
12. М. Ф. Шостаковский, Проблемы механизма органических реакций, Академиздат УССР, Киев, 1954, стр. 160.
13. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 292; 1954, 303; 1955, 734.
14. В. А. Гладышевская, Диссертация, М., 1954, стр. 26, 68.
15. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 919.
16. M. Levas, Ann. chim. 7, 697(1952), 230, 1669 (1950).
17. И. П. Лосев и др., Ж. общ. химии 4, 353 (1945).
18. J. W. Reppe, Acetylene Chemistry, N. Y., 1949.
19. В. И. Исагулянц и др., Докл. АН СССР 85, 329, 567 (1952).
20. Х. С. Багдасарян и Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии. вып. 3, 420 (1953).
21. М. Ф. Шостаковский, Э. С. Шапиро и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 368.
22. K. Nozaki, P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1686 (1946).
23. H. A. Iddless, C. E. Jachson, Industr. and Engng. Chem. (Anal.) 6, 456 (1934), H. A. Iddless, A. W. Low, D. D. Rossen, R. T. Hart, Industr. and Engng. Chem. (Anal.) 11, 102 (1939).
24. M. Delepine, M. Bonet, Compt. rend. 149, 39 (1909).
25. А. С. Житкова, Экспрессные методы определения вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий, Госхимиздат, 1946, стр. 75.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. С. НОВИКОВ, И. С. КОРСАКОВА и К. К. БАБИЕВСКИЙ

О РЕАКЦИИ ТРИНИТРОМЕТАНА С 2-НИТРОАЛКЕНАМИ-1

В предыдущей работе [1] на примере 1,1-динитроэтана нами исследовалась реакция присоединения нитроалканов, имеющих подвижный водород, к 1-нитроалкенам-1. Было также показано [2], что если проводить реакцию тринитрометана с 2-нитропропеном-1 в среде водного метанола при температуре ниже 0°, то почти с количественным выходом образуется белое кристаллическое вещество, представляющее собой аци-1,1,1,3-тетранитробутан

$$(O_2N)_3CH + CH_2 = \underset{}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}} - NO_2 \rightarrow (O_2N)_3C - CH_2 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = NOOH$$

Аналогично протекает реакция тринитрометана с 2-нитробутеном-1, 2-нитро-3-метилбутеном-1 и 2-нитропентеном-1.

Аци-1,1,1,3-тетранитроалканы неустойчивы при комнатной температуре, но могут длительно сохраняться при температуре сухого льда; они дают характерные цветные реакции ацинитросоединений: эфирные растворы этих соединений окрашиваются в голубой цвет при действии хлористого ацетила [3] и в кроваво-красный цвет — при действии раствора хлорного железа [4]. Строение этих соединений было подтверждено данными их ИК-спектра [2].

Попытки изомеризации полученных ацинитросоединений в их истинную нитроформу действием водных или спиртовых растворов кислот не дали положительных результатов. С другой стороны, если аци-1,1,1,3-тетранитроалканы растворить в спиртовом растворе эквимолекулярного количества мочевины, то очень гладко образуются соответствующие истинные 1,1,1,3-тетранитроалканы. Этим путем нами были синтезированы 1,1,1,3-тетранитробутан, 1,1,1,3-тетранитропентан, 1,1,1,3-тетранитро-4-метилпентан и 1,1,1,3-тетранитрогексан:

$$(O_2N)_3C - CH_2 - \overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}} = NOOH \rightarrow (O_2N)_3C - CH_2 - \overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}H} - NO_2$$

$$(R - CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ i\text{-}C_3H_7)$$

Эти наблюдения хорошо согласуются с данными по таутомерным превращениям 1-нитро-2-фенилциклогексана [5].

Истинные нитросоединения можно получать и непосредственно из тринитрометана и 2-нитроалкенов-1, не выделяя ациформы, путем добавления к реакционной среде эквимолекулярного количества мочевины. Полученные 1,1,1,3-тетранитроалканы представляют собой белые кристаллические вещества, устойчивые при комнатной температуре.

Молекулярный вес продукта изомеризации аци-1,1,1,3-тетранитробутана, определенный криоскопически в бензоле (239,2; 239,9), согласуется с молекулярным весом тетранитробутана (238,2). ИК-спектр этого соединения имеет полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям тринитро- и мононитрогрупп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 1,1,1,3-тетранитробутана изомеризацией аци-1,1,1,3-тетранитробутана: 13,1 *г* (0,05 *М*) свежеприготовленного аци-1,1,1,3-тетранитробутана прибавляли за один прием при энергичном перемешивании к раствору 3,0 *г* (0,05 *М*) мочевины в 50 *мл* метилового спирта. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 час.,

испаряли растворитель в небольшом вакууме, а остаток размешивали с 100 *мл* воды. Выделившиеся кристаллы 1,1,1,3-тетранитробутана промывали на фильтре водой и сушили в вакуум-эксикаторе. Выход 10,6 *г* (81% от теорет.), бесцветные иглы (из водного спирта); т. пл. 51—51,2°; n_D^{52} 1,4640. Соединение легко возгоняется в вакууме 0,5—1 *мм* рт. ст. Найдено: С 20,36; 20,61; Н 2,78; 2,76; N 23,75; 23,84%. $C_4H_6N_4O_8$. Вычислено: С 20,20; Н 2,54; N 23,64%. ИК-спектр (1%-ный раствор в тетрахлорэтилене): 1603 и 1302 $см^{-1}$ — тринитро-, 1572 и 1356 $см^{-1}$ — мононитрогруппа [2, 6].

Аналогично были получены и другие 1,1,1,3-тетранитроалканы:

1,1,1,3-Тетранитропентан — выход 74,6% от теорет.; т. пл. 24—24,5° (из гексана); т. кип. 112° (0,2 *мм*); n_D^{25} 1,4712; d_4^{25} 1,4656; MR 47,80. Вычислено MR 48,10. Найдено: С 23,80; 23,97; Н 3,34; 3,12; N 21,80; 21,70%. $C_5H_8N_4O_8$. Вычислено: С 23,90; Н 3,22; N 22,23%.

1,1,1,3-Тетранитро-4-метилпентан — выход 70% от теорет.; т. пл. 65—65,2° (из гексана). Найдено: С 27,36; 27,39; Н 4,22; 4,44; N 20,73; 20,68%. $C_6H_{10}N_4O_8$. Вычислено: С 27,07; Н 3,79; N 21,05%.

1,1,1,3-Тетранитрогексан — выход 83,4% от теорет.; т. пл. 37,7—38° (из гексана). Найдено: С 27,41; 27,43; Н 3,90; 3,96; N 20,93; 21,08%. $C_6H_{10}N_4O_8$. Вычислено: С 27,07; Н 3,79; N 21,05%.

Получение 1,1,1,3-тетранитробутана из тринитрометана и 2-нитропропена-1. В раствор 6,0 *г* (0,04 *М*) тринитрометана в 50 *мл* метанола при перемешивании и охлаждении до —5° прибавляли вначале 3,1 *г* (0,035 *М*) 2-нитропропена-1, а затем по каплям 5 *мл* ледяной воды. После 5-минутной выдержки при —2° к смеси прибавляли раствор 2,4 *г* (0,4 *М*) мочевины в 50 *мл* метанола. Полученный раствор перемешивали 1 час и выливали в 50 *мл* ледяной воды. Кристаллы 1,1,1,3-тетранитробутана отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе. Выход 6,1 *г* (73% от теорет.); т. пл. 51—51,2° (из гексана). Смешанная проба с 1,1,1,3-тетранитробутаном, полученным изомеризацией аци-1,1,1,3-тетранитробутана, не дала понижения температуры плавления.

ВЫВОДЫ

1. Образующиеся при взаимодействии тринитрометана с 2-нитроалкенами-1 аци-1,1,1,3-тетранитроалканы могут быть изомеризованы в соответствующие истинные нитросоединения.
2. Разработан общий способ синтеза 1,1,1,3-тетранитроалканов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Новиков, И. С. Корсакова и К. К. Бабиевский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, № 8.
2. С. С. Новиков, К. К. Бабиевский и И. С. Корсакова, Докл. АН СССР 125, 560 (1954).
3. A. Hantzsch, C. W. Schultze, Ber. 29, 2252 (1896).
4. М. Коновалов, Ber. 28, 1851 (1895).
5. H. E. Zimmerman, T. E. Newins, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6559 (1957).
6. J. Brown jr., J. Amer. Chem. Soc. 77, 6341 (1955).

В. А. СМИТ, А. В. СЕМЕНОВСКИЙ и В. Ф. КУЧЕРОВ

СТРУКТУРНО- И ПРОСТРАНСТВЕННО-ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНОИДНЫХ СПИРТОВ И КЕТОНОВ

Ранее нами было показано [1], что циклизация псевдоионона при помощи 100%-ной серной кислоты в растворе нитропарафинов при низкой температуре протекает структурно избирательно, давая с хорошим выходом α-ионон высокой степени чистоты. При дальнейшем исследовании было показано, что эта методика с успехом может быть применена для циклизации изопреноидных спиртов по иононовому типу, а также для пространственно-направленной циклизации изопреноидных кетонов типа геранилацетона. Оказалось, что гераниол (I), способный циклизоваться под действием обычных циклизующих агентов преимущественно по пара-ментановому типу [2],

в разработанных нами условиях с выходом до 30% дает α-циклогераниол (II). Ацетат гераниола (III) в этих же условиях дает ацетат α-циклогераниола с выходом 60—70%.

CH_2OH (I) $\xrightarrow[30\%]{H^+}$ CH_2OH (II) $\xleftarrow[60\%]{1) H^+;\ 2) OH^-}$ CH_2OAc (III)

Метод низкотемпературной циклизации серной кислотой в растворе нитропарафинов оказался очень удобным и для структурно-направленной циклизации изопреноидных кетонов типа геранилацетона, которые под действием общепринятых циклизующих агентов дают обычно сложную смесь продуктов [3]. В разработанных нами условиях циклизация геранилацетона (IV) протекает достаточно однозначно и с выходом 70—80% дает 2,5,5,9-тетраметилгексагидрохромен (V), способный легко превращаться в производные 3-окситетрагидроионона (VI).

(IV) а) транс б) цис ⟶ (V) а) транс б) цис ⟶ (VI) $=NNHCONH_2$, OH а) т. пл. 192-193° б) т. пл 136-139°

Характерной и чрезвычайно важной особенностью этой циклизации является ее стереоспецифичность. Оказалось, что в случае циклизации транс-геранилацетона (IVa) с выходом до 80% образуется почти индивидуальный хромен (Va) с транс-сочленением циклов (II)[4], который охарактеризован известным семикарбазоном-3-окситетрагидроионона (VIa) с т. пл. 192—193°. В тех же условиях из цис-геранилацетона образуется преимущественно изомерный хромен (VIб) с цис-сочленением циклов, дающий семикарбазон (VIб) с т. пл. 136—139° [5]. Дигидро-α- и дигидро-β-иононы в этих условиях не дают соответствующих хроменов и поэтому не могут рассматриваться как промежуточные продукты в реакциях циклизации геранилацетонов.

Полученные нами данные о стереоспецифичности циклизации геометрических изомеров геранилацетона являются экспериментальным подтверждением представлений Ружички о механизме циклизации 1,5-диенов как реакции одновременного и антипараллельного присоединения в промежуточно образующемся π-комплексе [6]. Предварительные данные по циклизации фарнезилацетона (VII) и моноциклофарнезилацетона (VIII) показали, что и в этих случаях низкотемпературная циклизация протекает структурно-избирательно с преимущественным образованием трициклической системы родственной окиси склареола; пространственная направленность этой реакции изучается в настоящее время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклизация гераниола (I). К охлажденному до —70° раствору 15 *мл* серной кислоты (100%) в 50 *мл* нитропропана прибавляли при перемешивании 10,0 *г* гераниола с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше —60° (~5 мин.). Смесь выдерживали еще 5 мин. при этой температуре, выливали в ледяную воду и экстрагировали петролейным эфиром. Экстракт промывали водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушили сульфатом натрия. После отгонки растворителя и перегонки в вакууме получено 2,9 *г* α-циклогераниола (II), т. кип. 65—68° (1 *мм*); n_D^{20}1,4848. Литературные данные [7]: т. кип. 73° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4843. Из 0,5 *г* (II) обычным путем получено 0,9 *г* 3,5-динитробензоата, который после перекристаллизации из метанола имеет т. пл. 60,5—61,5° и не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом 3,5-динитробензоата α-циклогераниола.

Циклизация ацетата гераниола (III). Аналогично предыдущему, из 10,0 *г* (III) получено 6,5 *г* ацетата α-циклогераниола с т. кип. 85—87° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4676. Литературные данные [7]: 98° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4632. Найдено: С 73,73; 73,57; Н 10,03; 10,00%, $C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено: С 73,42; Н 10,26%.

При омылении 5,0 *г* ацетата α-циклогераниола выделено 3,1 *г* α-циклогераниола с т. кип. 60—64° (1 *мм*); n_D^{20}1,4848, который дает 3,5-динитробензоат с т. пл. 60,5—61°, идентичный описанному выше.

Циклизация транс-Δ^{6,7}-геранилацетона (IVа). К охлажденному до —65° раствору 30 *мл* серной кислоты (100%) в 40 *мл* сухого нитропропана прибавляли при перемешивании 20 *г* транс-геранилацетона с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше —55° (~15 мин.). Перемешивали смесь еще 5 мин. и выливали в 400 *мл* ледяной воды. После обычной обработки и перегонки получено 16,0 *г* транс-хромена (Vа) с т. кип. 67—68° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4850. Литературные данные [3]: т. кип. 82—83° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4865. Продукт циклизации по данным оксимирования содержит 95% кетонной группы, и полученный из него семикарбазон (VIа) (выход 90%) после перекристаллизации из водного метанола имеет т. пл. 192—193°. Литературные данные [3]: т. пл. 193—193,5°. Найдено С 62,02; 62,15; Н 10,04; 9,84; N 15,54; 15,46%. $C_{14}H_{27}N_3O_2$%. Вычислено: С 62,42; Н 10,00; N 15,6%.

Циклизация цис-Δ^{6,7}-геранилацетона (IVб). Аналогично предыдущему опыту из 4,0 *г* цис-геранилацетона получено 2,6 *г* продукта циклизации с т. кип. 67—72° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4820, который по данным оксимирования содержит 92% кетогруппы. Из 2,2 *г* этого продукта получено 2,7 *г* семикарбазона в виде густого масла, которое постепенно закристаллизовывается (т. пл. 100—125°). После перекристаллизации из этилацетата получено 1,2 *г* семикарбазона (VIб) с т. пл. 136—139°; из маточных растворов выделено еще 0,3 *г* (VIб) с т. пл. 125—130°. Найдено: С 62,48; 62,65; Н 10,23; 10,09%. $C_{14}H_{27}N_3O_2$. Вычислено С 62,42; Н 10,00%.

Циклизация фарнезилацетона (VII) и моноциклофарнезилацетона (VIII). К охлажденному до —70° раствору 15 *мл* H_2SO_4 (100%) в 20 *мл* нитропропана прибавляли 5,0 *г* фарнезилацетона (VII) в течение 5 мин. Смесь выдерживали при этой температуре еще 5 мин. и затем обрабатывали, как описано выше. Перегонкой в высоком вакууме выделено 3,3 *г* бициклофарнезилацетона с т. кип. 70—85° ($1 \cdot 10^{-5}$ *мм*); n_D^{18} 1,5025—1,5045; содержит 85% кетогруппы (по оксимированию). При гидрировании над Pt в растворе уксусной кислоты поглощает 0,9 *М* H_2, причем образуется предельный трициклический продукт с n_D^{20} 1,5011, содержащий по данным оксимирования 5—10% кетогруппы. При аналогичной циклизации из 5,0 *г* моноциклофарнезилацетона (VIII) получено 4,4 *г* трициклического продукта циклизации с n_D^{20} 1,5152, который по данным оксимирования содержит 88% кетогруппы, при гидрировании (Pt, CH_3COOH) поглощает 0.95 *М* H_2, давая предельный трициклический продукт с n_D^{18} 1,5057.

ВЫВОДЫ

1. Изучена низкотемпературная циклизация изопреноидных спиртов и их ацетатов и кетонов типа геранилацетона. В этих условиях спирты циклизуются по иононовому типу.
2. На примере геранилацетона установлена стереоспецифичность реакции циклизации в данных условиях, что позволяет изучить пространственное течение этой реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Смит, А. В. Семеновский, В. М. Медведева и В. Ф. Кучеров, Докл. АН СССР 124, 1080 (1959).
2. F. Tieman, R. Schmidt, Ber. 28, 2137 (1895).
3. Y. R. Naves, P. Ardizio, Bull. Soc. chim. France 1950, 1193.
4. G. Ohloff, G. Schade, Ber. 91, 2017 (1958).
5. P. de Tribolet, H. Schinz, Helv. chim. acta 37, 2184 (1954).
6. A. Eschenmaser, L. Ruzicka, O. Jeger, D. Arigoni, Helv. chim. acta 38, 1890 (1955).
7. В. И. Исагулянц и Г. А. Серебренников, Ж. общ. химии 9, 917 (1939).

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО, В. А. ШИБНЕВ и В. Г. ДЕБАБОВ

СИНТЕЗ ТРИПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ *L*-ПРОЛИН, *L*-ОКСИПРОЛИН И ГЛИЦИН

В настоящее время изучение пептидов, содержащих *L*-пролин, глицин и *L*-оксипролин, занимает важное место в изучении строения белка вообще и коллагена в особенности. Изучение этих пептидов, особенно необходимое для интерпретации результатов кислого и щелочного гидролиза коллагена [1,2], сильно тормозится отсутствием синтетических пептидов. В настоящей работе синтезированы трипептиды: глицил-*L*-пролил-*L*-пролин, *L*-пролилглицил-*L*-оксипролин и глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролин. Последний трипептид является, вероятно, важной составной частью коллагена [3]. Трипептиды были получены по методу Буоссона, с применением соответствующего карбобензоксидипептида и метилового или бензилового эфира *L*-пролина или *L*-оксипролина, по схеме, приведенной для получения глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина.

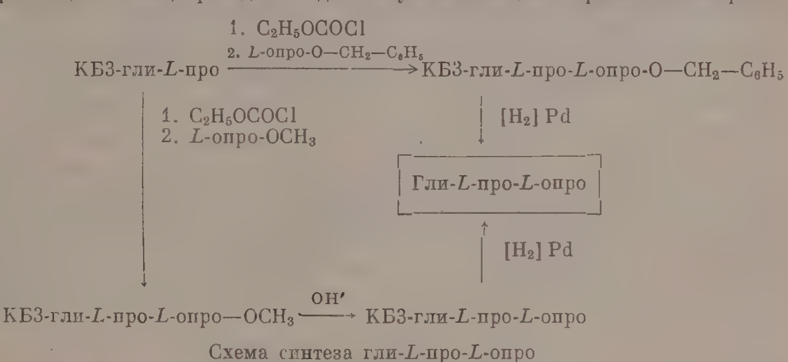


Схема синтеза гли-*L*-про-*L*-опро

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза трипептидов был использован *L*-пролин с $[\alpha]_D^{21}$ —86,5 (*c* 0,5 в воде) и *L*-оксипролин с $[\alpha]_D^{21}$ —76,0 (*c* 1,0 в воде), выделенные из гидролизата желатины [4,5]. Хроматографирование проводилось на бумаге «Ленинград», тип «Б» в системе вода: бутанол : уксусная кислота (4 : 5 : 1). Хроматограммы проявлялись толидином.

Хлоргидрат метилового эфира *L*-оксипролина. 5 *г* *L*-оксипролина суспензируют в 75 *мл* абсолютного метанола и пропускают при охлаждении ток сухого HCl до полного растворения. Отгоняют растворитель в вакууме, и этерификацию повторяют вторично и вновь отгоняют растворитель. К сухому остатку прибавляют 50 *мл* метанола, и из раствора добавлением 250 *мл* эфира выделяют 6,15 *г* кристаллического хлоргидрата метилового эфира *L*-оксипролина; выход 90%; после повторного переосаждения т. пл. 158°. Литературные данные [6]: т. пл. 162—164°.

Хлоргидрат метилового эфира *L*-пролина. Хлоргидрат метилового эфира *L*-пролина получен аналогично предыдущему с количественным выходом в виде очень гигроскопичных кристаллов с т. пл. 64—65°. В синтезе лучше применять сам метиловый эфир *L*-пролина с т. кип. 60,5° (9 *мм*), который получают при обработке хлороформенного раствора хлоргидрата сухим аммиаком при 0°. Общий выход метилового эфира *L*-пролина, считая на *L*-пролин, 84,5%.

Хлоргидрат бензилового эфира *L*-оксипролина. 1,6 *г* *L*-оксипролина суспензируют в 35 *мл* бензилового спирта и пропускают при охлаждении ток сухого HCl (≈30 мин.), отгоняют 10 *мл* раствора в вакууме при температуре не выше 85°, добавляют бензиловый спирт и вновь этерифицируют. Отгоняют 15 — 20 *мл* бензилового спирта, осадок отфильтровывают и к раствору прибавляют 150—200 *мл* эфира; выпадает кристаллический хлоргидрат бензилового эфира *L*-оксипролина. После повторного переосаждения эфиром из бензилового спирта получают 1,9 *г* хлоргидрата; выход 60%; т. пл. 149—150°. Литературные данные [6]: т. пл. 147—150°.

Хлоргидрат бензилового эфира *L*-пролина. Хлоргидрат бензилового эфира *L*-пролина получен аналогично предыдущему, с выходом 81%; т. пл. 148° (из спирта—эфира).

Бензиловый эфир карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина. 1,5 *г* (0,0049 *M*) карбобензоксиглицил-*L*-пролина (т. пл. 156—157°) растворялись в 10 *мл* сухого $CHCl_3$, содержащего 0,69 *мл* триэтиламина. Раствор охлаждался до —15° и быстро смешивался с 0,47 *мл* (0,0052 *M*) этилового эфира хлоругольной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась при —15° 30 мин., затем 10—15 мин. при —2—3° и вновь охлаждалась до —15°. При температуре —15° в реакционную смесь вливался предварительно охлажденный раствор 1,26 *г* (0,0049 *M*) хлоргидрата бензилового эфира *L*-оксипролина в 10 *мл* $CHCl_3$, содержащего 0,69 *мл* триэтиламина. Реакционная масса перемешивалась 1 час при —15°, 1 час при —2—3°, 1 час при комнатной температуре и 10 мин.

при 50°, затем разбавлялась хлороформом до объема 40 *мл* и промывалась 10 *мл* воды, 7 *мл* N HCl, дважды 0,5 N раствором $NaHCO_3$ по 7 *мл* и 10 *мл* воды. Хлороформенный слой сушился над Na_2SO_4 и растворитель отгонялся; выход 1,86 *г* (75%). Для окончательной очистки вещество декантировалось 150 *мл* горячей воды (4 порции) и извлекалось из водного слоя этилацетатом, этилацетат отгонялся, вещество растворялось в $CHCl_3$, высаждалось изопентаном, растворители сливались, и вещество сушилось в вакууме; $[\alpha]_D^{21}$ —103,3° (*с* 1,0 в $CHCl_3$). Найдено: С 63,67; Н 6,33; N 7,81%. $C_{27}H_{31}O_7N_3$. Вычислено: С 63,78; Н 6,10; N 8,25%.

Метиловый эфир карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина. Аналогично синтезу бензилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина из 3,06 *г* (0,01 *М*) карбобензоксиглицил-*L*-пролина и 1,81 *г* (0,01 *М*) хлоргидрата метилового эфира *L*-оксипролина получили 3,16 *г* (59,5%) метилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина; $[\alpha]_D^{20,5}$ —112,5° (*с* 0,9 в CH_3OH). Найдено: С 58,21; Н 6,56; $C_{21}H_{27}N_3O_7$. Вычислено: С 58,19; Н 6,28%.

Карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролин. 1,86 *г* (0,0043 *М*) метилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина растворялись в 40 *мл* диоксана и омылялись 40 *мл* 0,1 N NaOH за 20 мин. при комнатной температуре. Раствор подкислялся до нейтральной реакции, и карбобензоксипроизводное экстрагировалось 150 *мл* $CHCl_3$. Хлороформенные вытяжки сушились над Na_2SO_4 и $CHCl_3$ отгонялся. Выход истирающейся камеди 1,46 *г* (81%). Найдено: С 57,16; Н 6,29. $C_{20}H_{25}N_3O_7$. Вычислено: С 57,27; Н 6,12.

Глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролин. А) 400 *мг* бензилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина растворялись в 20 *мл* метилового спирта, содержащего 0,5 *мл* уксусной кислоты и 1 *мл* воды и гидрировались над Pd-чернью 2,5 часа. Катализатор отфильтровывался, и растворители упаривались. Выход истирающейся камеди 198 *мг* (87%). Вещество растворялось в 1 *мл* метилового спирта и осаждалось 6 *мл* серного эфира. Получен белый аморфный порошок, который кристаллизуется в виде игл из метанола с эфиром; т. пл. 209—213° (с разложением). $[\alpha]_D^{21}$ — 161° (*с* 1,0 в воде). Найдено: С 46,05; Н 7,16; $C_{12}H_{19}N_3O_5$ $1^1/_2$ H_2O. Вычислено: С 46,30; Н 7,06; Вещество хроматографически чистое, R_f 0,18 (бутанол — вода — уксусная кислота 4 : 5 : 1). Б) 400 *мг* карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина растворяют в 15 *мл* метанола и гидрируют над 0,5 *г* Pd-черни, предварительно активированной HCl; теоретическое количество водорода поглотилось за 15—20 мин., общее время гидрирования 40 мин. Катализатор отфильтровывался и промывался водным метанолом, растворитель отгонялся в вакууме при 40—50°. Получено 270 *мг* (90%) глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина в виде истирающейся камеди, которая после переосаждения из метанола эфиром постепенно закристаллизовывается в мелкие иглы. Несмотря на то, что продукт получился достаточной чистоты, тем не менее предпочтителен все же метод А.

Бензиловый эфир карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролина. Аналогично синтезу бензилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина из 1 *г* (0,0032 *М*) карбобензокси-*L*-пролилглицина и 0,84 *г* (0,0033 *М*) хлоргидрата бензилового эфира *L*-оксипролина получили 1,5 *г* бензилового эфира карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролина в виде камеди (93,5%); $[\alpha]_D^{22}$— 91,3° (*с* 3,0 в $CHCl_3$). Найдено : С 62,65; Н 6,36%. $C_{27}H_{31}N_3O_7$. Вычислено: С 63,78; Н 6,1%.

Метиловый эфир карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролина. Аналогично предыдущему синтезу из 1,95 *г* (0,0064 *М*) карбобензокси-*L*-пролилглицина и 1,16 *г* (0,0064 *М*) хлоргидрата метилового эфира-*L*-оксипролина получили 2,05 *г* (71, 5%) метилового эфира карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролина в виде истирающейся камеди; $[\alpha]_D^{21}$ — 104° (*с* 0,5 в CH_3OH). Найдено: С 57,49; Н 6,3 %; $C_{21}H_{27}N_3O_7$. Вычислено: С 58,19; Н 6,28%.

Карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролин. Аналогично синтезу карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина, исходя из 1,86 *г* (0,0043 *М*) метилового эфира карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролина, получено 1,44 *г* (80%) карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролина в виде легко истираемой камеди. Найдено: С 56,1; Н 5,96%; $C_{20}H_{25}N_3O_7$. Вычислено: С 57,27; Н 6,12%.

***L*-Пролилглицил-*L*-оксипролин.** А) Аналогично описанному синтезу глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина из 400 *мг* бензилового эфира карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролина получили 205 *мг* *L*-пролилглицил-*L*-оксипролина (92%). Переосажденный из спирта серным эфиром пептид имеет т. пл. 215—219° (с разложением); $[\alpha]_D^{23}$ —116° (*с* 0,5 в воде). Найдено: С 50,10; Н 7,02; N 13,26%. $C_{12}H_{19}N_3O_5 \cdot CH_3OH$. Вычислено: С 49,50; Н 7,31; N 13,22%. Вещество хроматографически чистое; R_f = 0,18.

Б) 400 *мг* карбобензокси-*L*-пролилглицил-*L*-оксипролина растворяют в 20 *мл* метанола и гидрируют над 0,5 *г* Pd черни, предварительно активированной HCl. Общее время гидрирования 40—50 мин. Катализатор отфильтровывают и промывают водным метанолом, растворитель отгоняют в вакууме при 40—50°. Получают 284 *мг* (95%) *L*-пролилглицил-*L*-оксипролина в виде истирающейся камеди, которая для анализа переосаждалась из метанола эфиром. Продукт по своей хроматографической и аналитической чистоте идентичен продукту, полученному по методу А, однако метод Б более кропотлив и требует дополнительной очистки.

Бензиловый эфир карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина. Аналогично синтезу бензилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина из 1 *г* (0,0032 *М*) карбобензоксиглицил-*L*-пролина и 0,79 *г* (0,0033 *М*) хлоргидрата бензилового эфира *L*-пролина получили 1,1 *г* бензилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина (68%). Вещество закристаллизовано из этилацетата — изопентана; т. пл. 122—124°; $[\alpha]_D^{21}$ — 103,5° (с 1,0 в $CHCl_3$). Найдено: С 65,44; Н 6,32%. $C_{27}H_{31}O_6N_3$. Вычислено: С 65, 65; Н 6,29%

Метиловый эфир карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина. Аналогично предыдущему синтезу из 5 *г* (0,0166 *М*) карбобензоксиглицил-*L*-пролина и 2,11 *г* (0,0164 *М*) метилового эфира *L*-пролина получили 6,05 *г* (89%) кристаллического вещества; перекристаллизованный из водного метилового спирта имеет т. пл. 148—149°. Найдено: С 60,26; Н 6,50; N 10,16%, $C_{21}H_{27}N_3O_6$. Вычислено: С 60,5; Н 6,53; N 10,01 %.

Карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролин. Аналогично предыдущему синтезу из 1,5 *г* метилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина получили 1,3 *г* карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина (89,5%); $[\alpha]_D^{24}$ —126,5° (с 0,3 в метаноле). Найдено: С 59,3; Н 6,28%. $C_{20}H_{25}N_3O_6$. Вычислено: С 59,5; Н 6,27%.

Глицил-*L*-пролил-*L*-пролин. А) Аналогично синтезу глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина из 260 *мг* бензилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина получили 1,26 *мг* (89%) глицил-*L*-пролил-*L*-пролина; т. пл. 203—206°; $[\alpha]_D^{21}$—99° (с 0,3 в метаноле); R_f = 0,26. Найдено: С 50,62; Н 7,26%. $C_{12}H_{19}N_3O_4 \cdot H_2O$. Вычислено: С 50,40; Н 7,31%.

Б) 400 *мг* карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина растворяют в 20—30 *мл* метанола и гидрируют над 0,5 *г* Pd-черни, предварительно активированной HCl. Теоретическое количество водорода поглотилось за 15—20 мин., общее время гидрирования 40 мин. Катализатор отфильтровывался и промывался водным метанолом. Получено 250 *мг* (90%) глицил-*L*-пролил-*L*-пролина в виде аморфного порошка, который для анализа переосаждался из метанола эфиром. По своей хроматографической и аналитической чистоте продукт идентичен продукту, полученному по методу А.

ВЫВОДЫ

Синтезированы метиловые и бензиловые эфиры карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина, *L*-пролилглицил-*L*-оксипролина, глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролина и сами трипептиды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27 II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Shroeder, L. M. Kay, J. Legette, L. Honnen, and F. C. Green, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3556 (1954).
2. T. D. Kponer, W. Tabroff, and J. J. McGarr, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3356 (1955).
3. R. E. Schroheuloher, M. A. Logen, J. D. Ogle, J. of Biol. Chem., **234**, № 1, p. 58 (1959).
4. M. Bergmann, J. Biol. Chem., **110**, 471 [1935].
5. В. А. Шибнев, Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1132.
6. E. L. Smith, M. Bergmann, J. biol. chem., **153**, 644 [1944].

Ш. М. КОГАН и В. Б. САНДОМИРСКИЙ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ РАБОТЫ ВЫХОДА ПОЛУПРОВОДНИКА ПРИ АДСОРБЦИИ, СВЯЗАННОМ С ДИПОЛЬНЫМ МОМЕНТОМ МОЛЕКУЛ АДСОРБАТА

Согласно электронной теории хемосорбции при адсорбции на поверхности полупроводника образуются различные зарядовые формы адсорбированных молекул [1]. Вследствие этого поверхность полупроводника заряжается, что приводит к изменению работы выхода и электропроводности адсорбента. Именно этот эффект имеют в виду, когда говорят об изменении загиба зон у поверхности при адсорбции. Наряду с этим к изменению работы выхода может приводить наличие электрического дипольного момента у нейтральных молекул адсорбата. Подчеркнем, что речь идет о дипольном моменте молекул адсорбата, которым они могут обладать, независимо от того, имели ли они дипольный момент в газовой фазе или нет. Несмотря на то, что дипольный момент нейтральной молекулы, по-видимому, значительно меньше длины экранирования (играющей роль плеча диполя в эффекте загиба зон) при большой концентрации дипольных молекул ($\sim 10^{13}$ *см*$^{-2}$), изменения работы выхода в этих эффектах имеют уже сравнимые величины. Таким образом, возникает задача о разделении обоих эффектов в изменении работы выхода.

Можно утверждать, что нейтральные молекулы адсорбата влияют на электропроводность гораздо слабее, чем заряженные. Будем считать, что нейтральные молекулы совсем не влияют на электропроводность и покажем, что оба эффекта можно разделить, измеряя одновременно электропроводность и работу выхода. Рассмотрим полупроводник толщины $2\,l$ (l много больше длины экранирования L) с больцмановским распределением носителей тока на всех уровнях в объеме. Если при адсорбции образуется слой с повышенной проводимостью (например акцепторный газ адсорбируется на полупроводнике p-типа), то, как легко показать, изменение электропроводности описывается формулой:

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma} \equiv \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = 2\frac{L}{l}\, e^{u/2}, \tag{1}$$

где σ — электропроводность после адсорбции; σ_0 — электропроводность полупроводника с горизонтальными зонами; u — загиб зон на поверхности в единицах kT (T — температура в °K; k — постоянная Больцмана).

Если известны величины $\Delta\sigma$ и σ_0, то, измеряя наблюдаемое изменение работы выхода ΔV, можно по формуле (1) найти вклад от нейтральных молекул. Однако σ_0 обычно неизвестно. Преобразуем формулу (1). Для двух последовательных измерений, согласно формуле (1), имеем:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma_0 + 2\,\frac{L}{l}\,\sigma_0 e^{u_1/2} \\ \sigma_2 &= \sigma_0 + 2\,\frac{L}{l}\,\sigma_0 e^{u_2/2} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

отсюда

$$\delta\sigma \equiv \sigma_2 - \sigma_1 = 2\,\frac{L}{l}\, e^{u_1/2}\,(e^{\frac{u_2-u_1}{2}} - 1)$$

или

$$\delta\sigma = \mathrm{const}\,(e^{\delta u/2} - 1). \tag{3}$$

Изменение работы выхода при последовательных измерениях, определяемое на опыте, дается величиной

$$\delta V = \frac{kT}{q}\,\delta u + \delta V^0, \tag{4}$$

где q — абсолютная величина заряда электрона; δV^0— вклад от нейтральных молекул. Отсюда $\frac{kT}{q}\,\delta u = \delta V$, лишь при $\delta V^0 \equiv 0$.

Таким образом, если, исследуя на опыте зависимость $\delta\sigma$ — δV, мы найдем, что $\delta\sigma$ линейно зависит от $e^{q\delta V/2kT}$, то это будет означать отсутствие вклада от нейтральных молекул. Противоположный результат будет означать, что нейтральные молекулы дают вклад в изменение работы выхода.

Отметим, что предлагаемый способ годится лишь тогда, когда при адсорбции образуется слой с повышенной проводимостью. В противоположном случае зависимость $\Delta\sigma$ от u будет очень слабой.

ВЫВОДЫ

1. При некоторых ограничениях получено соотношение между изменениями электропроводности и работы выхода полупроводника, вызванное адсорбцией молекул газа. На основании этой формулы предлагается метод экспериментального разделения вкладов в изменение работы выхода от адсорбированных молекул, находящихся в нейтральном и в заряженном состояниях.

2. Метод основан на параллельном измерении изменений электропроводности и работы выхода при адсорбции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Физический факультет
и Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9.III.1959

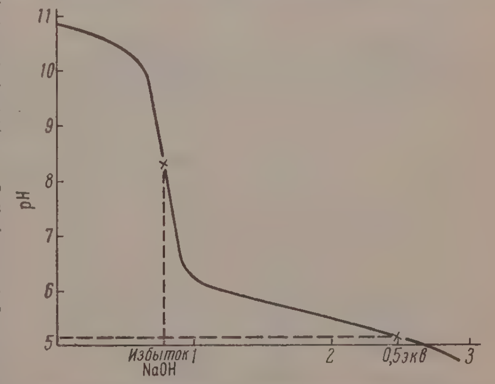
ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн. Успехи химии 24, 1304 (1958).

С. С. НОВИКОВ, В. М. БЕЛИКОВ, А. А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ, Л. В. ЕРШОВА, В. И. СЛОВЕЦКИЙ и С. А. ШЕВЕЛЕВ

КИСЛОТНОСТЬ И СПЕКТРЫ 1,1-ДИНИТРОАЛКАНОВ

В настоящей работе, желая выяснить связь между кислотностью и спектром поглощения нитросоединений, мы определили константы диссоциации и изучили УФ- и ИК-спектры 1,1-динитроалканов. Константы диссоциации определены путем потенциометрического титрования в водных растворах при помощи потенциометра ЛП-5. Поскольку непосредственное титрование водных растворов гем. динитроалканов щелочью вследствие слабой их растворимости в воде не могло быть проведено, мы применили косвенный метод: навеску вещества растворяли в небольшом избытке 0,1 *N* NaOH, полученный раствор разбавляли водой и титровали 0,1 *N* HCl. На основании полученных данных строили график, изображенный на фиг. 1.



Фиг. 1. Кривая потенциометрического титрования 0,1 *N* соляной кислотой 1,1-динитробутана, растворенного в избытке 0,1*N* NaOH (общий объем раствора ~ 60 *мл*)

Мы оттитровывали несколько больше половины взятой соли. Из приводимого графика видно, что, сначала оттитровывается избыток NaOH, затем титруется соль динитроалкана. Для определения константы диссоциации на полученном графике от точки нейтрализации NaOH откладывали количество кислоты, которое соответствует нейтрализации половины взятой соли гем. динитроалкана; pH в этой точке равняется pK_a кислоты*. Константы диссоциации 1,1-динитрооктана, 1,1-динитрононана и 1,1-динитродекана таким образом определены быть не могли вследствие крайне слабой растворимости этих нитроалканов в воде, из-за чего они начинали выпадать из раствора в самом начале нейтрализации соли. Поэтому значения pK для этих соединений получены экстраполированием.

Кроме того, мы измерили константы диссоциации 1,1-динитроалканов в 50%-ном спирте непосредственным титрованием 0,1 *N* NaOH. Поскольку в этом случае мы могли четко определить конец титрования по кривой, для протитрованных соединений вычислены их эквивалентные веса, находящиеся в хорошем согласии с вычисленными значениями (табл. 1).

Зависимость между значениями pK в воде и в 50%-ном спирте выражается прямой линией с углом наклона 45°, на которую удовлетворительно ложатся все экспериментальные данные, за исключением значений для 1,1-динитробутана.

---

* Максимальный разброс измерений в этих опытах не превышал ±0,03 ед. pH.

Ультрафиолетовые спектры поглощения мы определяли в н. гексане на спектрофотометре СФ-4. Концентрация веществ составляла 6,0 — $8,5 \cdot 10^{-3}$ *г·М/л*. Все 1,1-динитроалканы, исследованные нами, имеют одинаковые спектры с λ_{max} 280 $m\mu$ (ε_{max} 50—65) и λ_{min} 247,5 $m\mu$ (ε_{min} 20—30), что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [3]. В этом растворителе они не имеют увеличения абсорбции при 380 $m\mu$, характерной для аниона ациформы [4].

Таблица 1

Константы диссоциации 1,1-динитроалканов

1,1-Динитроалканы	pK_a		Эквивалент. вес в г	
	в воде	в 50%-ном спирте	найдено	вычислено
1,1-Динитроэтан	5,40*	—	—	—
1,1-Динитропропан	5,70**	6,2	134,4	134,097
1,1-Динитробутан	5,20	5,95	150,3	148,124
1,1-Динитро-2-метилпропан	6,75	7,40	150,4	148,124
1,1-Динитропентан	5,45	5,90	161,2	162,151
1,1-Динитро-3-метилбутан	5,40	—	—	—
1,1-Динитрогексан	5,50	6,05	179,2	176,178
1,1-Динитрогептан	5,50	5,90	191	190,205
1,1-Динитрооктан	5,50***	5,90	204,2	204,232
1,1-Динитрононан	5,50***	5,95	218,4	218,253
1,1-Динитродекан	5,50***	5,95	231,7	232,286

* Литературные данные [1]: 5,28; [2] 5,24.
** Литературные данные [1]: 5,66.
*** Экстраполированные значения.

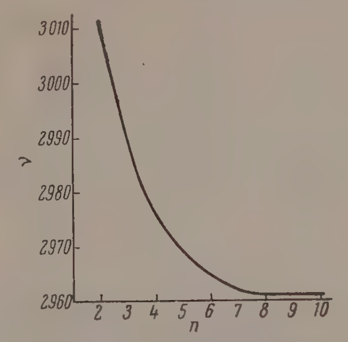
Таблица 2

Некоторые характеристические частоты в ИК-спектре 1,1-динитроалканов

1,1-Динитроалканы	Валентные колебания связи					Валентные колебания NO_2-групп		Другие частоты
	CH_3-группы		CH_2-группы		CH в группе $RC(NO_2)_2$ | H			
	антисимм.	симм.	антисимм.	симм.		антисимм.	симм.	
1,1-Динитроэтан	3010с	—	—	—	2914 очс	1582с*	1331с	2975ср 2937ср 2852сл
1,1-Динитропропан	2989 очс	2888с	2952с	—	2906с	1582с**	1330с**	2852ср
1,1-Динитробутан	2978 очс	2884 очс	2945 очс	—	2910ср	1577с	1330с	2852ср
1,1-Динитро-2-метилпропан	2983 очс	2886с	—	—	2902пл	1575с	1330с	2850сл
1,1-Динитропентан	2969 очс	2879с	2941с	2870 пл	—	1577с***	1330с***	—
1,1-Динитро-3-метилбутан	2972 очс	2879с	2941с	—	2905ср	1575с	1330с	2853сл
1,1-Динитрогексан	2965 очс	2877с	2937 очс	2865с	—	1575с	1327с	—
1,1-Динитрогептан	2964 очс	2877с	2937 очс	2863с	—	1577с	1330с	—
1,1-Динитрооктан	2962с	2873ср	2936 очс	2862с	—	1577с	1330с	—
1,1-Динитрононан	2962с	2873пл	2934 очс	2860с	—	1582с	1330с	—
1,1-Динитродекан	2962с	2873пл	2934 очс	2859с	—	1577с	1327с	—

* Литературные данные [3]; 1577 $см^{-1}$, 1337 $см^{-1}$; [6]: 1578 $см^{-1}$; 1337 $см^{-1}$.
** Литературные данные [3]: 1575 $см^{-1}$, 1333 $см^{-1}$; [6]; 1582 $см^{-1}$; 1330 $см^{-1}$.
*** Литературные данные [3]: 1575 $см^{-1}$, 1330 $см^{-1}$.

Инфракрасные спектры были получены на приборе ИКС-11. Валентные колебания нитрогруппы были определены при помощи призмы NaCl для веществ в жидком состоянии; С — Н-валентные колебания — CH_3, — CH_2 и —CH-группы — при помощи призмы LiF для концентрации $3 \cdot 10^{-1}$—$3 \cdot 10^{-2}$ *г·М/л* в CCl_4. Толщина слоя 1 *мм*. Величина поглощения CCl_4 для такого слоя составляет ~10%. Градуировка призм проводилась по методу, предложенному Александровым [5]. Точность определения составляла 5 *см*$^{-1}$ для призмы NaCl и 2—3 *см*$^{-1}$— для призмы LiF. Экспериментальные данные приведены в табл. 2 (в *см*$^{-1}$).



Фиг. 2. Зависимость частоты колебания CH_3-группы в ИК-спектре в $n = C_nH_{2n+1}CH(NO_2)_2$ от величины углеродной цепи

Фиг. 3. *а* — Зависимость константы диссоциации от радикала в $RCH(NO_2)_2$; *б*—зависимость частоты ИК-спектра связи С—Н в $RCH(HO_2)_2$ от характера радикала R

Как видно из табл. 2, наиболее сильное влияние (наибольший сдвиг частот) наблюдается для антисимметричного валентного колебания CH_3-группы. График зависимости сдвига частот С—Н колебания в CH_3-группе от числа атомов С дан на фиг. 2. У веществ изостроения это влияние сильнее, чем у нормальных веществ, и в то же время слабее, чем у веществ, имеющих на один атом углерода меньше. У 1,1-динитроэтана, 1,1-динитропропана, 1,1-динитробутана, 1,1-динитроизобутана и 1,1-динитроизопентана появилась частота в области 2900—2915 *см*$^{-1}$, которую по месту и интенсивности [7] можно отнести к С — Н-колебаниям третичного атома углерода, усиленным двумя нитрогруппами.

Если отложить на одном графике константы диссоциации изученных соединений и частоты колебания С — Н-связи в группировке $(NO_2)_2CH$, то становится заметной явная симбатность хода этих двух характеристик (фиг. 3). Такую симбатность можно объяснить тем, что склонность к диссоциации, так же как и характеристическое колебание С—Н-связи, зависят от энергетического ее состояния или, иными словами, от прочности. Мы надеемся, что найденный нами параллелизм между константами диссоциации и спектральными данными может оказаться полезным при оценке кислотности соединений, в особенности в тех случаях, когда прямое определение константы диссоциации затруднено. Правда, необходимо отметить, что наблюдаемые различия в значениях С — Н-колебаний невелики. Поэтому мы предполагаем проверить найденную закономерность на соединениях с большим различием в кислотности.

Как видно из фиг. 3, кислотность большинства гем. динитроалканов лежит в довольно узких пределах (2—$4 . 10^{-6}$). Из этих пределов, однако, выпадают $(CH_3)_2CHCH(NO_2)_2$ и $CH_3CH_2CH_2CH(NO_2)_2$. Пониженная кислотность изопропилдинитрометана может быть объяснена пространственными затруднениями. Как видно из рассмотрения стюартовой модели, атомы водорода при C^1 и C^2 в $(CH_3)_2C^2H$ — $C^1H(NO_2)_2$ могут находиться только в транс-положении, так как отсутствует свободное вращение вокруг связи C^1 — C^2. Причина же повышенной кислотности н. динитробутана нам пока неясна.

ВЫВОДЫ

На основании определения констант диссоциации и изучения спектров одиннадцати гем.-динитроалканов показано, что кислотность и частоты СН-колебаний в ряду соединений $RCH(NO_2)_2$ изменяются симбатно. Таким образом, обнаружена связь между кислотностью этих нитросоединений и их спектральными характеристиками.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Belew, L. G. Hepler, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4005 (1956).
2. H. Ley, A. Hantzsch, Ber. 39, 3149 (1906).
3. H. E. Ungnadem, L. W. Kissinger, J. Organ. Chem. 22, 1088 (1957)
4. G. Kortüm, Z. phys. Chem. 43, 271 (1939); Z. Elektrochem. 47, 55(1941).
5. А. Н. Александров и В. А. Никитин, Успехи физ. н. 56, № 1, 3 (1955).
6. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 77, 6341 (1955).
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957.

Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТЕТРАГИДРОПИРАНА С ХЛОРСИЛАНАМИ

Тетрагидропирановый цикл может раскрываться под действием различных галоидсодержащих агентов. Вильсон [1] нашел, что бромистый водород в присутствии серной кислоты расщепляет тетрагидропиран по обеим C—O-связям с образованием 1,5-дибромпентана. Взаимодействие тетрагидропирана с хлористым ацетилом в присутствии безводного хлористого цинка дает 1-хлор-5-ацетоксипентан с высокими выходами [2]. В сравнительно жестких условиях нагревания в закрытом сосуде при 180–190° в присутствии хлористоводородного пиридина тетрагидропиран взаимодействует с бромсиланами с образованием 1,5-дибромпентана [3]. Другие органические окиси, например, α- и γ-окиси [4], также способны взаимодействовать с галоидсиланами, причем γ-окиси вступают в реакцию только в присутствии катализаторов, например, $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др. Нами было установлено, что в определенных условиях реакция тетрагидрофурана с хлорсиланами протекает преимущественно в одном из возможных направлений, в зависимости от числа атомов хлора в молекуле хлорсилана. Четыреххлористый кремний и алкилтрихлорсиланы реагируют с тетрагидрофураном, расщепляя цикл, главным образом по одной C—O-связи с образованием хлорзамещенных эфиров ортокремневой кислоты, а при взаимодействии тетрагидрофурана с алкилдихлорсиланами образуется преимущественно 1,4-дихлорбутан.

В настоящей работе мы исследовали взаимодействие тетрагидропирана с хлорсиланами, содержащими в молекуле различное число атомов хлора [$SiCl_4$, CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$)], в присутствии безводного хлористого цинка. Реакция проводилась в тех же условиях, при которых происходило взаимодействие тетрагидрофурана с названными выше реагентами, т. е. при нагревании до кипения реакционной смеси в колбе с обратным холодильником. Тетрагидропирановый цикл расщепляется хлорсиланами значительно труднее, чем цикл тетрагидрофурана. Более активно действует четыреххлористый кремний, который в результате 15-часового нагревания с тетрагидропираном полностью расщепляет цикл последнего с образованием 1,5-дихлорпентана. При такой же продолжительности нагревания метилтрихлорсилан и диметилдихлорсилан расщепляют приблизительно половину взятого в реакцию тетрагидропирана.

Продукты взаимодействия тетрагидропирана с хлорсиланами обрабатывались водой, в результате чего происходил гидролиз хлорзамещенных эфиров ортокремневой кислоты в 5-хлорпентанол-1. Относительные количества 5-хлорпентанола-1 и 1,5-дихлорпентана, содержащихся в продуктах гидролиза, указывают на степень превращения тетрагидропирана в двух различных направлениях:

$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \xrightarrow{SiCl_4} \begin{cases} CH_2(Cl)CH_2CH_2CH_2CH_2Cl & (1) \\ Cl_nSi[O(CH_2)_4CH_2Cl]_{4-n} \xrightarrow{H_2O} CH_2(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2Cl & (2) \end{cases}$$

Степень превращения тетрагидропирана в 1,5-дихлорпентан (реакция 1) или в ε-хлорпентоксихлорсиланы (реакция 2) зависит от числа атомов хлора в молекуле хлорсилана, с которым тетрагидропиран вступает в реакцию. Тетрагидропиран и $SiCl_4$ дают 15% 1,5-дихлорпентана, 70% 5-хлорпентанола-1 и 15% высококипящих и твердых смолистых соединений. Из тетрагидропирана и CH_3SiCl_3 получаются приблизительно равные количества 1,5-дихлорпентана и 5-хлорпентанола-1 и также ~15% смолистого остатка. В продуктах взаимодействия тетрагидропирана с $(CH_3)_2SiCl_2$ после гидролиза водой содержались только 1,5-дихлорпентан (40—50%) и соединения с высокой температурой кипения, по-видимому, полисилоксаны. Таким образом, при взаимодействии тетрагидропирана с хлорсиланами в присутствии безводного хлористого цинка

происходит раскрытие цикла в двух направлениях: 1) по обеим С—О-связям с элиминированием кислородного атома и образованием 1,5-дихлорпентана и 2) по одной С—О-связи с образованием хлорзамещенных эфиров ортокремневой кислоты, гидролиз которых дает 5-хлорпентанол-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1 *M* тетрагидропирана, 1 *M* хлорсилана [$SiCl_4$, CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$)] и 5 *г* безводного хлористого цинка нагревались в колбе с обратным холодильником в течение 15 час. при температуре кипения реакционной смеси. После отгонки не вступивших в реакцию тетрагидропирана и хлорсилана (с $SiCl_4$ реакция проходила до конца) реакционная смесь гидролизовалась водой и несколько раз экстрагировалась эфиром. Эфирная вытяжка обрабатывалась раствором соды, промывалась водой и высушивалась поташом. Продукты реакции после отгонки эфира перегонялись в вакууме. Полученные нами в чистом виде продукты размыкания тетрагидропирана обладали следующими свойствами: 1,5-дихлорпентан, т. кип. 40—41° (2 *мм*); d_4^{20} 1,0935; n_D^{20} 1,4545; Найдено *MR* 34,95. $C_5H_{10}Cl_2$. Вычислено *MR* 35,02. 5-Хлорпентанол-1, т. кип. 69—70° (2 *мм*); d_4^{20} 1,0502; n_D^{20} 1,4535. Найдено *MR* 31,57. $C_5H_{11}OCl$. Вычислено *MR* 31,68.

ВЫВОДЫ

При взаимодействии тетрагидропирана с хлорсиланами в присутствии безводного хлористого цинка происходит раскрытие цикла с образованием 1,5-дихлорпентана и хлорзамещенных эфиров ортокремневой кислоты. Относительные количества этих продуктов зависят от числа атомов хлора в молекуле хлорсилана, с которым тетрагидропиран вступает в реакцию.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Wilson, J. Chem. Soc. 1945, 48.
2. M. Synerholm, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2581 (1947).
3. M. Cumada, H. Hattori, J. Chem. Soc. Japan, Ind. chem. Soc. 56, 269 (1953); Chem. Abstrs. 48, 10543 (1954).
4. R. Sauer, W. Patnode, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1548 (1945); Амер. пат. 2534149 (1950); Chem. Abstrs. 45, 4739 (1951).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Т. А. СЛАДКОВА

ОБ ОБРАЗОВАНИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ ДИНИТРИЛОВ ЯНТАРНОЙ И *о*-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

Как известно, при каталитическом гидрировании динитрила адипиновой кислоты основным продуктом реакции является гексаметилендиамин. Циклогексаметиленимин образуется лишь в количествах не выше 10% на скелетном никеле [1] и 2—5% на более селективно действующем кобальтовом катализаторе [2]. Однако при восстановлении диамида глутаровой кислоты на медно-хромовом катализаторе при 250° и 200 *атм* был получен не пентаметилендиамин, а пиперидин [3] с выходом 70%:

$$CH_2{-}CH_2{-}C(=O)NH_2,\ CH_2{-}C(=O)NH_2\ (\text{цепь } CH_2CH_2CH_2) \xrightarrow{+H_2} \text{NH}(CH_2)_5\ (\text{цикл}) + NH_3 + H_2O$$

При гидрировании этилового эфира β-цианпропионовой кислоты на скелетном никеле

Таблица

Номер опыта	Динитрил: кислота	Динитрил: количество в молях	Молярное отношение динитрил: аммиак	Растворитель в *мл*	Катализатор в *г*	Температура в °С	Нач. давление H_2 в *атм*	Продолжительность опыта в час.	Состав продуктов реакции по фракциям в вес. %: гетероцикл	Состав продуктов реакции по фракциям в вес. %: диамин	Состав продуктов реакции по фракциям в вес. %: остаток
1	Янтарная	0,25	1 : 1,9	Этанол, 25	Никель, 10	35	135	5	76,8[а]	0[б]	23,2
2	»	0,25	1 : 2,8	» 25	» 6	65	135	4	57,2[а]	0[б]	42,8
3	»	0,27	1 : 1,7	» 25	» 10	75	140	3	56,6[а]	5,0[б]	38,4
4	»	0,25	1 : 4,7	» 25	» 3	70	125	2	70,0[а]	5,0[б]	25,0
5	*m*-Фталевая	0,1	1 : 3,0	Диоксан, 30	» 6	100	100	0,5	0	79,4[в]	20,6
6	»	0,1	1 : 7,6	» 30	» 6	100	105	1	0	79,5[в]	20,5
7	*о*-Фталевая	0,1	1 : 3,0	» 30	» 6	103	100	1	91,2[г]	0	8,8
8	»	0,1	1 : 3,7	» 30	Кобальт, 6	100	100	1	95,5[г]	0	4,5
9	»	0,1	1 : 16,7	» 30	» 6	100	120	1	98,0[г]	0	2,0

а — пирролидин; б — тетраметилендиамин; в — *m*-ксилилендиамин; г — *о*-ксилиленимин.

при 90° и 70 *атм* давления водорода образуется гетероцикл α-пирролидон [4]:

$$\begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-CN \end{array} \xrightarrow{+H_2} \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!\!> NH + C_2H_5OH$$

Выход его в присутствии аммиака составил 91%. Эти данные и результаты настоящей работы показывают, что направление реакции в сторону образования гетероцикла или первичного амина обусловлено главным образом структурой восстанавливаемого азотсодержащего соединения. При гидрировании *m*-фталонитрила нами получен *m*-ксилилендиамин, а из орто-изомера — только гетероцикл *о*-ксилиленимин. Сукцинонитрил также гидрируется с образованием гетероцикла — пирролидина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрирование проводилось во вращающемся стальном автоклаве, снабженном манометром и термопарой. После загрузки динитрила, растворителя и катализатора автоклав закрывался, в него подавали аммиак, водород, включали электрообогрев и вращающий механизм. Когда поглощение водорода прекращалось, продукты реакции выгружались, отделялись от катализатора и после отгонки растворителя фракционировались при пониженном давлении в атмосфере азота. Полученные фракции характеризовались по температуре кипения, показателю преломления и ацидиметрически на содержание в них амина. Условия опытов и состав продуктов реакции приведены в таблице.

Оказалось, что при гидрировании динитрила янтарной кислоты образуется пирролидин:

$$\begin{array}{l} H_2C-CN \\ | \\ H_2C-CN \end{array} \xrightarrow{+H_2} \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ |\quad\quad | \\ H_2C\quad CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ NH \end{array} + NH_3$$

с т. кип. 88,5°; n_D^{20} 1,4270 [5]. В опыте 1 при 35° выход пирролидина составил 76,8%, остальное — смола. Тетраметилендиамин в продуктах реакции не обнаружен. При повышении температуры до 65—75° уменьшилась продолжительность реакции, но выход пирролидина снизился, а количество смолы увеличилось (опыты 2 и 3). В продуктах реакции при 70—75° определено 5% тетраметилендиамина. Из опыта 4 видно, что при увеличении количества аммиака уменьшается образование смолы, за счет чего повышается выход пирролидина.

При гидрировании динитрила изофталевой кислоты, как и его пара-изомера [6], получен диамин: т. кип. 128°

(7 *мм*); т. кип. 120° (5,5 *мм*); n_D^{20} 1,5722. Содержание амина в этой фракции 98,5—99,8%. Найдено: N 21,01%. $C_8H_{12}N_2$. Вычислено: N 20,60%. Выход *m*-ксилилендиамина составил ~80%. Совершенно иной результат был получен при гидрировании динитрила-*o*-фталевой кислоты. Как на Ni-, так и на Co-катализаторе образовался не *o*-ксилилендиамин, как утверждается в патенте [7], а только *o*-ксилиленимин (изоиндолин):

$$C_6H_4(CN)_2 \xrightarrow{+H_2} C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}NH$$

с выходом 91—98%; т. кип. 50° (20 *мм*): n_D^{20} 1,5355. Содержание имина в этой фракции 99,2—100%. Найдено: N 11,10%. C_8H_9N. Вычислено: N 11,75%.

Предложены два механизма образования вторичных аминов при гидрировании нитрилов. Согласно одному из них [8], вторичный амин получается вследствие взаимодействия промежуточно образующегося альдимина с первичным амином. С этой точки зрения образующийся гетероцикл является продуктом реакции взаимодействия имино- с аминогруппой той же молекулы:

$$NC(CH_2)_nCN \xrightarrow{+H_2} H_2N-CH_2(CH_2)_nCH{=}NH \xrightarrow{-NH_3,\ +H_2} \underbrace{CH_2(CH_2)_nCH_2NH} \quad (1)$$

Альдиминный механизм получил экспериментальное подтверждение. В частности, при гидрировании динитрилов янтарной и адипиновой кислот в водной среде удалось выделить семикарбазоны диальдегидов, полученных в результате гидролиза промежуточно образующихся альдиминов [9]. Правильность этого механизма была проверена и другим методом: в присутствии постороннего первичного амина в реакции гидрирования нитрила получается смешанный вторичный амин [10—12]. Азотсодержащий гетероцикл может также образоваться путем дезаминирования первичного амина [13]:

$$H_2N(CH_2)_nNH_2 \xrightarrow{-NH_3} \underbrace{CH_2(CH_2)_{n-1}NH} \quad (2)$$

Большая реакционная способность альдиминов дает основание отдать предпочтение альдиминному механизму образования гетероциклов в исследованных нами реакциях. В отличие от механизма (1), образование гетероциклов по механизму (2) протекает лишь при повышенной температуре В наших опытах гетероциклы образовались при невысоких температурах (35—100°). Вероятно, отличием в механизме реакции объясняются и различия в структурах образующихся циклов: при термическом разложении гексаметилендиамина (хлоргидрата) получается пятичленный α-этилпирролидин [14], а при каталитическом восстановлении динитрила адипиновой кислоты — семичленный циклогексаметиленимин.

Полученные результаты указывают на решающее значение структуры нитрила в направлении реакции. По-видимому, амино- и иминогруппы промежуточно образующегося соединения особенно легко взаимодействуют между собой, когда они находятся в орто-положении, как при гидрировании *o*-фталонитрила. В этом случае склонность к образованию цикла так велика, что реакция альдиминной группы с аммиаком [15] не может конкурировать с внутримолекулярным взаимодействием с аминогруппой и неспособна предупредить образование цикла. Бессильна при этом и специфичность действия Co-катализатора, на котором также образуется только гетероцикл. Внутримолекулярное взаимодействие амино- и иминогрупп значительно ослабевает, когда они разъединены большим числом C-атомов или находятся в мета- или пара-положениях. Поэтому при гидрировании динитрила адипиновой кислоты образуется в основном первичный амин, а вторичный амин — в форме напряженного 7-членного кольца — получается лишь в небольшом количестве, и выход его может быть снижен прибавлением аммиака и применением Co-катализатора.

ВЫВОДЫ

1. При каталитическом гидрировании динитрила янтарной кислоты в основном образуется циклический имин — пирролидин.
2. При гидрировании динитрила *m*-фталевой кислоты получен *m*-ксилилендиамин, а из динитрила *o*-фталевой кислоты — только гетероцикл *o*-ксилиленимин.
3. Обсужден вопрос об условиях и механизме образования азотсодержащих гетероциклов при каталитическом восстановлении динитрилов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, К. Г. Руднева и Т. А. Сладкова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 166.
2. K. Hoshino, K. Noissiki, J. Chem. Soc. Japan 62, 1215 (1941).
3. J. H. Paden, H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2487 (1936).
4. J. W. Linn, J. Organ. Chem. 21, 578 (1956).
5. Словарь органических соединений, т. III, ред. И. Хейльброна, ИЛ, М., 1949, стр. 563.
6. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Т. А. Сладкова, Докл. АН СССР 112, № 5, 880 (1957).
7. Амер. пат. 2773902; РЖХим., № 15, 21258 П (1958).
8. J. V. Braun, G. Blessing, F. Zobel, Ber. 56, 1988 (1923).
9. H. Plieninger, G. Werst, Ber. 88, 1956 (1955).
10. F. C. Whitmor и др., J. Amer. Chem. Soc. 66, 725 (1944).
11. B. S. Biggs, W. S. Bishop, Industr. and Eng. Chem. 38, 1084 (1946).
12. R. Juday, H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4559 (1955).
13. P. Sabatier, J. B. Senderens, Compt. rend. 138, 457 (1904).
14. A. Müller, E. Feld, Monatsh. Chem. 58, 12 (1931).
15. E. J. Schwoegler, H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3499 (1939).

В. Ф. МИРОНОВ

ПОРЯДОК ПРИСОЕДИНЕНИЯ HBr И HJ К АЛЛИЛ- И МЕТАЛЛИЛСИЛАНХЛОРИДАМ

Зоммер с сотрудниками [1] установили, что присоединение HBr и HJ к аллилтриметилсилану идет исключительно по правилу Марковникова, даже в присутствии перекиси бензоила (в случае HBr). Ларсон [2] также пытался присоединить к аллилтриметилсилану HBr, вопреки правилу, в присутствии перекиси бензоила, но безуспешно. Вскоре на многочисленных примерах было показано [3—4], что присоединение HBr, HJ и HCl к разнообразным аллилтриалкилсиланам и металлилтриэтилсилану всегда идет исключительно по правилу Марковникова

$$R_3SiCH_2CH = CH_2 + HX \rightarrow R_3SiCH_2CHXCH_3,$$

где $X = Cl, Br, J$; $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_3, C_6H_5$.

В настоящей работе было исследовано присоединение HBr, HCl и HJ к аллилсиланхлоридам типа $Cl_n(CH_3)_{3-n}SiCH_2CH{=}CH_2$ (n=0, 1, 2 и 3). Оказалось, что реакционная способность кратной связи в этих аллилсиланхлоридах в значительной степени зависит от природы силильной группы. Так, например, присоединение брома, хлора и галогеноводородов к $Cl_3SiCH_2CH = CH_2$ происходит очень медленно, а HCl вовсе не присоединяется, в то время как к $R_3SiCH_2CH = CH_2$ указанные реагенты присоединяются чрезвычайно быстро, даже при —60°. Однако наиболее интересные результаты заключаются в том, что в присутствии перекиси бензоила присоединение HBr к аллилтрихлорсилану произошло вопреки правилу Марковникова, а присоединение HJ — идет только по этому правилу. Последнее наблюдение побудило исследовать присоединение в аналогичных условиях HBr и HJ к аллилметилдихлорсилану. Оказалось, что и в этом случае HBr присоединяется вопреки правилу, а HJ — только по правилу Марковникова

$$CH_3Cl_2SiCH_2CH = CH_2 + HBr \rightarrow (CH_3)Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{C_2H_5MgBr}$$
$$\rightarrow (C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH_2Br$$

Наконец к диметилхлораллилсилану HBr, несмотря на наличие перекиси, присоединяется уже исключительно по правилу. К металлилтрихлорсилану (в отличие от аллилтрихлорсилана) HBr также не удалось присоединить вопреки правилу Марковникова.

Интересно отметить, что свежеперегнанный аллилтрихлорсилан в присутствии гидрохинона присоединяет HBr медленно, но все же с образованием γ-бромпропилтрихлорсилана. Вероятно, даже следы воздуха достаточны в этом случае для обращения правила Марковникова, однако в случае $CH_3Cl_2SiCH_2CH = CH_2$, присоединение HBr в присутствии гидрохинона приводит уже к получению в подавляющих количествах β-бромпропилметилдихлорсилана (т. кип. 88° (15 *мм*); n_D^{20}1,4840); γ-бромпропилметилдихлорсилана образуется при этом не более 10%.

Таким образом становится ясно громадное влияние природы силильной группы, которая определяет не только реакционноспособность кратной связи в аллилсиланхлоридах, но и возможность или невозможность обращения правила Марковникова под влиянием «перекисного эффекта». Порядок присоединения галогенводородов

определялся титрованием в водном этиловом спирте получаемых γ-или β-галогеналкилсиланхлоридов 0,1 *N* водным NaOH. Как известно [1,5], галоген у γ-углеродного атома относительно Si в отличие от β-галогена щелочью не оттитровывается. Кроме того, обработка исследуемых соединений RMgX приводит к получению или γ-галогеналкилтриалкилсиланов или к продуктам β-распада [3, 6] в зависимости от γ- или β-положения галогена относительно атома кремния.

Синтез исходных аллил- и металлилсиланхлоридов осуществлялся или методом высокотемпературной конденсации [7] или методом дегидрохлорирования каталитическим количеством пиперидина [8] (~5%) соответствующих γ-хлоралкилсиланхлоридов. Последние синтезировались простым безавтоклавным методом, разработанным в предыдущей работе [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилтрихлорсилан $CH_2 = CHCH_2SiCl_3$. Смесь из 230 *г* хлористого аллила и 410 *г* кремнехлороформа была пропущена со скоростью капля в секунду через пустую пирексовую трубку (длина 800 *мм*, диаметр 20 *мм*), нагретую до 600°. Разгонкой конденсата на колонке получено 210 *г* аллилтрихлорсилана; т. кип. 117° (753 *мм*), n_D^{20} 1,4450; выход 40%.

γ-Хлоризобутилтрихлорсилан $ClCH_2CH(CH_3)CH_2SiCl_3$. В однолитровую колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником, добавлено ~ 30 *мл* смеси, составленной из 173 *г* хлористого металлила и 260 *г* трихлорсилана. Убедившись, что после добавления 1 *мл* катализатора Спайера [10] и кипячения температура смеси поднялась до ~ 100°, добавление порциями остальной части смеси проводится при непрерывном кипячении с такой скоростью, чтобы температура в колбе не понижалась ниже ~ 90°. После добавления всего количества смеси температура не поднимается выше 115—120°. Разгонкой на колонке выделено 350 *г* γ-хлоризобутилтрихлорсилана с т. кип. 192,5° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4685; d_4^{20} 1,3147; выход 81%. Литературные данные [11]: т. кип. 192° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,3114.

Металлилтрихлорсилан $CH_2 = C(CH_3)CH_2SiCl_3$. В колбу с дефлегматором (450 *мм*) помещено 272 *г* γ-хлоризобутилтрихлорсилана и 30 *г* пиперидина. Кипячение содержимого смеси в течение 18 час. к заметному отщеплению HCl не приводило, однако затем дегидрохлорирование пошло значительно быстрее, и скорость отгонки из колбы можно было установить так, чтобы температура отходящих паров не превышала 150°. Перегонкой на колонке конденсата выделено 20 *мл* $SiCl_4$, 100 *г* металлилтрихлорсилана с т. кип. 139,5° (762 *мм*); n_D^{20} 1,4535; d_4^{20} 1,2036; *MR* 42,61; вычислено *MR* 42,64. Литературные данные [12]: т. кип. 139° (743 *мм*); n_D^{20} 1,4533; d_4^{20} 1,1990; выход 71,5% на вошедший в реакцию γ-хлоризобутилтрихлорсилан, которого неизмененным возвращено 105 *г*. Аналогичным образом из соответствующих γ-хлорпропилсиланметилхлоридов были получены аллилметилдихлорсилан с т. кип. 117° (730 *мм*); n_D^{20} 1,4409; d_4^{20} 1,0667; *MR* 38,39; вычислено *MR* 38,51 и аллилдиметилхлорсилан с т. кип. 110° (733 *мм*); n_D^{20} 1,4295; d_4^{20} 0,8964; *MR* 38,78; вычислено *MR* 38,88.

γ-Бромпропилтрихлорсилан $BrCH_2CH_2CH_2SiCl_3$. К 79 *г* аллилтрихлорсилана добавлено 0,5 *г* перекиси бензоила. Аллилтрихлорсилан легко подогрет (~50°) и через него барботируется бромистый водород непрерывной цепочкой пузырьков. Наступает саморазогревание. Теоретический прирост веса (36 *г*) наступает примерно через 3—4 часа. Далее вакуумной перегонкой выделено 100 *г* γ-бромпропилтрихлорсилана, т. кип. 90° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4910; d_D^{20} 1,6184; *MR* 45,89; вычислено *MR* 46,11; выход 87%. Титрование 0,1 N NaOH с фенолфталеином навески γ-бромпропилтрихлорсилана в 70% этаноле приводит к омылению исключительно 3 атомов хлора, связанных с кремнием.

γ-Бромпропилтриметилсилан $BrCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$. К CH_3MgCl, полученному в 0,7 *л* эфира из 35 *г* магния, добавлено 95 *г* бромпропилтрихлорсилана. После 8-часового кипячения содержимое колбы разложено водой. Эфирный слой высушен $CaCl_2$. Перегонкой получено 50 *г* γ-бромпропилтриметилсилана с т. кип. 77° (35 *мм*); n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 1,1140; выход 69%. Литературные данные [13]: т. кип. 70° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4541; d_4^{20} 1,1173.

γ-Бромпропилметилдихлорсилан $BrCH_2CH_2CH_2SiCH_3Cl_2$. Присоединение HBr к 58 *г* аллилметилдихлорсилана в присутствии 0,5 *г* перекиси бензоила было проведено в условиях, аналогичных в предыдущем опыте. Получено 63 *г* γ-бромпропилметилдихлорсилана с т. кип. 85° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,4685; *MR* 46,15; вычислено *MR* 46,48; выход 72%. Титрование приводит к омылению только двух атомов хлора у кремния.

γ-Бромпропилметилдиэтилсилан $BrCH_2CH_2CH_2Si(C_2H_5)_2CH_3$. К C_2H_5MgBr, полученному в 0,5 *л* эфира из 16 *г* магния, добавлено 60 *г* γ-бромпропилметилдихлор-

силана. После обычных обработок получено 30 *г* γ-бромпропилметилдиэтилсилана с т. кип. 104° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0995; *MR* 56,44; вычислено *MR* 56,24; выход 53%. Литературные данные [14]: т. кип. 218° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,1039.

β-Бромпропилдиметилхлорсилан $CH_3BrCHCH_2Si(CH_3)_2Cl$. Присоединение HBr к 46 *г* аллилдиметилхлорсилану в вышеописанных условиях привело к получению 60 *г* β-бромпропилдиметилхлорсилана с т. кип. 77° (25 *мм*); n_D^{20}1,4755; d_4^{20} 1,3011; *MR* 46,70; вычислено *MR*, 46,85; выход 81,5%. Титрование 0,1 *N* щелочью полученного β-бромида указывает на омыление двух галогенов. Этилирование(C_2H_5MgBr в 0,5 *л* эфира получен из 15 *г* магния и 90 *г* бромистого этила) 58 *г* β-бромпропилдиметилхлорсилана привело к получению продукта β-отщепления: 18 *г* диэтилдиметилсилана с т. кип. 94—95°; выход 57,5%. Литературные данные [15]: т. кип. 95,7° (760 *мм*).

β-Бромизобутилтрихлорсилан $(CH_3)_2BrCCH_2SiCl_3$. Присоединение HBr к 25,9 *г* металлилтрихлорсилана в присутствии перекиси бензоила привело исключительно к получению 33 *г* β-бромизобутилтрихлорсилана с т. кип. 98,5° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 1,5447; *MR* 50,71; вычислено *MR* 50,74; выход 85%. 0,1 *N* щелочь оттитровывает точно четыре атома галогена.

β-Йодпропилтрихлорсилан $CH_3JCHCH_2SiCl_3$. Барботирование HJ через 46 *г* аллилтрихлорсилана, которое сопровождается саморазогреванием, проводится до теоретического прироста веса. Вакуумной перегонкой выделено 64 *г* β-йодпропилтрихлорсилана с т. кип. 103° (10 *мм*); n_D^{20}1,5315; d_4^{20}1,8118; *MR* 51,86. Вычислено *MR* 51,29; выход 80%. 0,1 *N* щелочь оттитровывает четыре атома галогена.

β-Йодпропилметилдихлорсилан $CH_3JCHCH_2SiCH_3Cl_2$. Аналогичным образом (см. предыдущий опыт) получено из аллилметилдихлорсилана 36 *г* β-йодпропилметилдихлорсилана с т. кип. 102° (8 *мм*); n_D^{20}1,5250; выход 70%. 0,1 *N* щелочь оттитровывает три атома галогена.

ВЫВОДЫ

К аллилсиланхлоридам $Cl_n(CH_3)_{3-n}SiCH_2CH = CH_2$ бромистый водород, независимо от наличия или отсутствия перекиси бензоила, присоединяется исключительно по правилу Марковникова, если *n* = 0 или 1, и только вопреки этому правилу, если *n* = 3. При *n* = 2 бромистый водород можно присоединять как по правилу Марковникова, так и против правила, используя перекись бензоила. Йодистый водород при всех значениях *n* присоединяется к аллилсиланхлоридам исключительно по правилу Марковникова.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sommer, L. J. Tyler, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2873 (1948).
2. E. Larsson, Trans. Chabmer Univ. Technol. Gothenburg **115**, 25 (1951).
3. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР **75**, 707 (1950); **80**, 761 (1951); Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1952**, 635.
4. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1954**, 497.
5. L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 488 (1946).
6. L. H. Sommer, G. M. Goldberg, E. Dorfman, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1083 (1946); **70**, 2869 (1948).
7. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и В. В. Писаренко, Докл. АН СССР **124**, 102 (1959).
8. В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1231.
9. В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. в печати.
10. I. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 974 (1957).
11. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 550.
12. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 243.
13. L. H. Sommer, R. E. Van-Strien, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3056 (1949).
14. С. И. Садыхзаде и А. Д. Петров, Ж. общ. химии **6**, 1542 (1958).
15. A. Bygden, Diss. Upsala, 1916.

Б. М. МИХАЙЛОВ и Ф. Б. ТУТОРСКАЯ

н.БУТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ВИНИЛБОРНОЙ И ВИНИЛХЛОРБОРНОЙ КИСЛОТ

Из алкенильных соединений бора известны некоторые β-хлорвинильные производные [1,2], изобутенилборная кислота [3] и ряд алкенилметильных производных [4]. Простейшие представители этого ряда соединений — производные винилборной кислоты — до сих пор не были известны. Мы синтезировали н.бутиловый эфир винилборной кислоты (I) действием винилмагнийбромида на триметилборат с последующей этерификацией н.бутиловым спиртом винилборной кислоты, образующейся при гидролизе продуктов реакции Гриньяра.

$$(CH_3O)_3B + CH_2 = CHMgBr \xrightarrow{HCl} [CH_2 = CH - B(OH)_2] \xrightarrow{n.\text{-}C_4H_9OH}$$

$$\rightarrow CH_2 = CH - B(OC_4H_9)_2$$

(I)

Эфир винилборной кислоты (I) подобно эфирам алкилборных кислот [5] вступает в реакцию с одним эквивалентом пятихлористого фосфора, образуя н.бутиловый эфир винилхлорборной кислоты (II)

$$CH_2 = CH - B(OC_4H_9)_2 + PCl_5 \rightarrow CH_2 = CH - B\begin{matrix} Cl \\ OC_4H_9 \end{matrix} + C_4H_9Cl + POCl_3$$

(II)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

н.Бутиловый эфир винилборной кислоты (I). К охлажденному до —70° винилмагнийбромиду, приготовленному из 27 *г* (0,25 *М*) бромистого винила, 6 *г* (0,25 *М*) магния и 135 *мл* абсолютного тетрагидрофурана, прибавлялся в течение 4 час. раствор 24 *г* (0,23 *М*) триметилбората в 30 *мл* тетрагидрофурана. Смесь перемешивалась 4 часа и оставлялась на ночь. На следующий день реакционная масса перемешивалась 10 час. при комнатной температуре, нагревалась 2 часа на водяной бане при 50—60° и разлагалась 100 *мл* 10%-ной HCl. Тетрагидрофуран отгонялся, остаток экстрагировался 500 *мл* серного эфира. От эфирных вытяжек отгонялся эфир, остаток этерифицировался 70 *мл* н.бутилового спирта и фракционировался. Получено 29 *г* (68,5% от теорет.) н.бутилового эфира винилборной кислоты с т. кип. 73—80° (8 *мм*). При повторной перегонке вещество имело т. кип. 76—77° (10 *мм*); d_4^{20} 0,8372; n_D^{20} 1,4187. Найдено: С 65,64; 65,33; Н 11,52; 11,58; В 5,80; 5,45%. $C_{10}H_{21}BO_2$. Вычислено: С 65,24; Н 11,50; В 5,88%.

н.Бутиловый эфир винилхлорборной кислоты (II). К 27,2 *г* (0,148 *М*) бутилового эфира винилборной кислоты при интенсивном перемешивании добавлялось 30,9 *г* (0,148 *М*) пятихлористого фосфора. Наблюдалось сильное разогревание смеси. Хлористый бутил и хлорокись фосфора отгонялись в ловушку, охлаждаемую смесью сухого льда с ацетоном. Остаток перегонялся в вакууме. Получено 12,9 *г* (60,4%) н.бутилового эфира винилхлорборной кислоты с т. кип. 42—44° (22 *мм*); d_4^{20} 0,933; n_D^{20} 1,4220. Найдено: С 47,99; 47,91; Н 8,08; 8,09; В 7,22; 7,13%. $C_6H_{12}BOCl$. Вычислено: С 49,21, Н 8,26; В 7,39%.

ВЫВОДЫ

Действием винилмагнийбромида на триметилборат синтезирован н.бутиловый эфир винилборной кислоты. Последний реагирует с пятихлористым фосфором с образованием н.бутилового эфира винилхлорборной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Arnold, Амер. пат. 2402509, Chem. Abstrs. 40, 5769 (1946).
2. А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1951, 402.
3. R. Letsinger, J. Skoug, J. Organ. Chem. 18, 895 (1953).
4. T. Parsons, D. Ritter, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1710 (1954).
5. Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 508.

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. К. КОЗМИНСКАЯ

СИНТЕЗ АЛКИЛБОРДИБРОМИДОВ

Первый представитель алкилбордибромидов — метилбордибромид — был получен действием трехбромистого бора на триметилбор и идентифицирован лишь по упругости пара [1]. Исследуя действие брома на н.трибутилбор, Джонсон, Снайдер и Ван-Кампен [2] получили с незначительным выходом н.бутилбордибромид, но не указали его физические свойства.

Мы установили, что общим методом синтеза алкилбордибромидов является реакция между ангидридами алкилборных кислот и трехбромистым бором, выражаемая уравнением:

$$(RBO)_3 + 2BBr_3 = 3RBBr_2 + B_2O_3,$$

$$R = C_2H_5, \quad n\text{-}C_3H_7, \quad n\text{-}C_4H_9, \quad i\text{-}C_5H_{11}.$$

Реакция, протекающая при комнатной температуре, может проводиться путем непосредственного смешения реагентов или в среде инертного растворителя (пентана или гексана). Данный тип превращения ангидридов алкилборных кислот при действии галогенидов бора был открыт Бергом [3], получившим метилбордифторид действием трехфтористого бора на ангидрид метилборной кислоты. В дальнейшем эта реакция была применена для получения других представителей алкилбордифторидов [4], а также арилбордифторидов [5] и распространена на получение арилбордихлоридов [5, 6], алкилбордихлоридов [7] и фенилбордибромида [8]. Полученные алкилбордибромиды легко окисляются и гидролизуются. н.Бутилбордибромид, в противоположность н.бутилбордихлориду [7], не реагирует с диэтиловым эфиром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции проводились в атмосфере азота.

Ангидрид изоамилборной кислоты. Из 49 *г* (0,42 *М*) изоамилборной кислоты и 150 *г* (1,26 *М*) хлористого тионила [9] было получено 36 *г* (87,2% от теорет.) ангидрида изоамилборной кислоты с т. кип. 156—157,5° (12 *мм*); d_4^{20} 0,8697; n_D^{20} 1,4270. Найдено: С 61,20; 61,60; Н 11,07, 11,27; В 11,09; 11,17%. $C_5H_{11}BO$. Вычислено %: С 61,30; Н 11,32; В 11,05.

Изоамилбордибромид. К смеси 13,8 *г* (0,046 *М*) ангидрида изоамилборной кислоты и 150 *мл* н.гексана в течение 30 мин. при интенсивном перемешивании прибавлялись 26,5 *г* (0,1 *М*) трехбромистого бора в 50 *мл* н.гексана. После прибавления половины раствора трехбромистого бора наблюдалось помутнение реакционной смеси и образование осадка. По окончании прибавления реакционная смесь перемешивалась в течение часа, осадок отфильтровывался и промывался изопентаном. Остаток, полученный после отгонки растворителей, перегонялся в вакууме. Получено 26,3 *г* (77,4% от теорет.) изоамилбордибромида с т. кип. 72—73° (40 *мм*); d_4^{20} 1,530; n_D^{20} 1,4748. Найдено: С 24,86; 24,71, Н 4,61; 4,67; В 4,40; 4,48; Br 66,28, 66,37%. $C_5H_{11}BBr_2$. Вычислено: С 24,83; Н 4,54; В 4,47; Br 66,16%.

н.Бутилбордибромид. Из 13,9 *г* (0,055 *М*) ангидрида н.бутилборной кислоты и 30,74 *г* (0,122 *М*) трехбромистого бора аналогичным путем получено 27,2 *г* н.бутилбордибромида (72,1% от теорет.) с т. кип. 58° (26 *мм*); d_4^{20} 1,582; n_D^{20} 1,4732. Найдено: С 21,59; 21,50; Н 4,17; 4,12; В 4,66; 4,65; Br 69,03; 69,23%. $C_4H_5BBr_2$. Вычислено: С 21,10; Н 3,98; В 4,75; Br 70,17%.

При постепенном прибавлении 25 *мл* диэтилового эфира к 6,2 *г* н.бутилбордибромида наблюдалось значительное разогревание реакционной смеси. После удаления эфира остаток перегнался при 71—73° (42 *мм*) и представлял собой неизмененный н.бутилбордибромид (5,8 *г*).

н.Пропилбордибромид. К смеси 21,3 *г* (0,10 *М*) н.пропилборного ангидрида и 150 *мл* изопентана при интенсивном перемешивании в течение 30 мин. прибавлялся раствор 50,7 *г* (0,20 *М*) трехбромистого бора в 50 *мл* изопентана. После дополнительного перемешивания в течение 40 мин. осадок отфильтровывался и промывался изопентаном.

После отгонки растворителей остаток перегонялся при 120—120,5° (753 *мм*): d_4^{20} 1,693; n_D^{20} 1,4726. Выход 58,4% от теорет. Найдено: С 17,17; 17,13; Н 3,31; 3,49; В 4,95; 5,04; Br 74,62; 74,64%. $C_3H_7BBr_2$. Вычислено: С 16,85; Н 3,30; В 5,07; Br 74,78%.

Этилбордибромид. Аналогичным путем из 8,5 *г* ангидрида этилборной кислоты и 25,3 *г* трехбромистого бора получено 17,6 *г* (57,9%) этилбордибромида с т. кип. 93° (744 *мм*); d_4^{20} 1,771; n_D^{20} 1,4720. Найдено: В 5,30; 5,27; Br 79,38; 79,06%. $C_2H_5BBr_2$. Вычислено: В 5,42; Br 80,03%.

ВЫВОДЫ

При взаимодействии ангидридов алкилборных кислот и трехбромистого бора получаются алкилбордибромиды.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 31.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Goubeau, Naturforschung und Medizin in Deutschland, 1939—1946 (Fiat Review of German Science, Bd. 23, 237).
2. J. Johnson, H. Snyder, M. Van-Campen, J. Amer. Chem. Soc. 60, 115 (1938).
3. A. Burg, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2228 (1940).
4. P. Mc Cusker, L. Glunz, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4253 (1955).
5. P. Mc Cusker, H. Makowski, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5185 (1957).
6. E. Abel, S. Dandegaonker, W. Gerrard, M. Lappert, J. Chem. Soc. 1956, 4697.
7. P. McCusker, E. Ashby, H. Makowski, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5182 (1957).
8. E. Abel, W. Gerrard, M. Lappert, J. Chem. Soc. 1957, 5051.
9. H. Snyder, J. Kuck, J. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 60, 105 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

СИНТЕЗ ДИ-(АЛКИЛТИО)БОРАНОВ И ТРИАЛКИЛТИОБОРАТОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы нашли, что при действии избытка н.пропилмеркаптана или н.бутилмеркаптана на диборан образуются соответственно ди-(н.пропилтио)боран, $(n\text{-}C_3H_7S)_2BH$, и ди-(н.бутилтио)боран, $(n\text{-}C_4H_9S)_2BH$, с выходами 50% от теоретического. Ди-(н.пропилтио)боран представляет собой жидкость с т. кип. 90° при 4 *мм*, d_4^{20} 0,9809, n_D^{20} 1,5265. Найдено %: C 44,37; H 9,52; B 6,50; вычислено %: C 44,45; H 9,33; B 6,67. Ди-(н.бутилтио)боран представляет собой жидкость с т. кип. 95° при 2 *мм*, d_4^{20} 0,9561, n_D^{20} 1,5170. Найдено %: C 50,58; H 10,30; B 5,54; вычислено %: C 50,52; H 10,07; B 5,68.

При кипячении диалкилтиоборанов с меркаптанами получаются триалкилтиобораты. Таким путем синтезирован три-*н*-бутилтиоборат, $(n\text{-}C_4H_9S)_3B$, т. кип. 150—152° при 1 *мм*: d_4^{20} 0,9082, n_D^{20} 1,5205, выход равен 70% от теоретического. Найдено %: B 3,87; вычислено %; B 3,89. Бе́рг и Вагнер [1] исследовали действие метилмеркаптана на диборан и получили в результате твердый полимер метилтиоборана $(CH_3SBH_2)_x$.

Б. М. Михайлов и Т. А. Щеголева

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Burg, R. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3307 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 10

ХРОНИКА

Бюро Отделения химических наук на своем заседании 30 июня 1959 г. заслушало и обсудило доклад члена-корр. Н. М. Жаворонкова об итогах VIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, созванного в Москве по инициативе Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, Академии наук СССР, Министерства высшего образования СССР и Государственного комитета Совета Министров СССР по химии. Работа съезда, заседавшего в период с 16 по 23 марта 1959 г., протекала под знаком реализации решений майского Пленума ЦК КПСС (1958 г.) об ускоренном развитии химической промышленности и решений XXI съезда Коммунистической партии Советского Союза.

В пленарных заседаниях съезда приняли участие 1500 делегатов и свыше 600 человек гостей, в том числе около 150 человек иностранных ученых из 19 стран. На этих заседаниях было заслушано вступительное слово председателя Оргкомитета съезда — академика А. Н. Несмеянова и 11 докладов по важнейшим разделам химической науки и техники. Председатель Госкомитета Совета Министров СССР по химии т. Федоров свой доклад на тему: Задачи научно-технического прогресса в химической промышленности, целиком связал с проблемами семилетнего плана развития химической промышленности. В докладе были охарактеризованы успехи в научных исследованиях советских химиков, легших в основу ряда новых технологических процессов и отмечены перспективы дальнейшего развития отдельных отраслей химической промышленности.

Академик В. А. Каргин в докладе «Основные проблемы химии полимеров» наметил три основные научно-технические задачи. В качестве первой он выдвинул весь комплекс работ, связанный с получением полимеров, используемых в возможно более широком температурном интервале и устойчивых к термическому и окислительному распаду. Докладчик отметил также важность задачи получения высокопрочных, упругих и стойких к удару пластиков. Второй задачей В. А. Каргин назвал создание новых полимерных веществ, отличающихся не только улучшенными свойствами, но и дешевизной и доступностью; сюда относится синтез новых мономеров и известных уже мономеров из более доступного сырья. Наконец третьей, очень серьезной проблемой является переработка полимеров в изделия. Академик А. Н. Несмеянов в докладе «Периодическая система элементов Д. И. Менделеева и органическая химия» охарактеризовал проблемы химии элементоорганических соединений и их значение для практики. На громадном фактическом материале был дан обзор и намечены перспективы развития новой быстро растущей органической химии всех элементов периодической системы, в которую перерастает современная элементоорганическая химия. Академик Н. Н. Семенов доклад на тему: «Основные проблемы химической кинетики» посвятил новым исследованиям в области свободных радикалов и значению цепных реакций в химических, биологических и технологических превращениях. Академик В. И. Спицын в своем докладе о современном состоянии периодического закона Д. И. Менделеева показал развитие этого основного закона естествознания и значение его для теоретических исследований и практики. Следует отметить, что работа съезда протекала в дни 90-летия со времени открытия Д. И. Менделеевым периодического закона. Академик А. П. Виноградов сделал доклад о проблемах радиохимии и дал картину использования достижений радиохимии для биологических и геологических исследований, а также в различных областях практической деятельности. Академик В. А. Энгельгардт в докладе о проблемах биохимии затронул стержневые решающие области биохимических исследований, отметив преобладающее внимание, которое уделяется изучению белков и нуклеиновых кислот. Профессор А. В. Соколов в своем докладе осветил химические проблемы земледелия СССР, вопросы производства и применения минеральных удобрений. Директор НИИХИММАШ В. Б. Николаев доложил об основных задачах химического машиностроения и аппаратостроения, член-корр. АН СССР Я. К. Сыркин сделал доклад о современном состоянии проблемы валентности, обратив внимание на особенности квантово-механической теории химической связи.

Последний доклад на пленарном заседании сделал академик А. П. Александров, посвященный химическим аспектам использования ядерной энергии. В докладе были даны примеры прямого химического использования ядерных излучений как наиболее экономичного пути применения ядерного горючего.

В целях более активного обсуждения вопросов развития химии во всех ее формах и многочисленных приложений в практике на съезде была организована работа 17 сек-

ций, симпозиум по высшему химическому и технологическому образованию и Комиссия по номенклатуре химических соединений. На этих заседаниях было заслушано 1409 докладов и сообщений в том числе 60 докладов иностранных ученых. В работе секций участвовало свыше 5000 химиков, а в отдельные дни общее количество участвующих в заседаниях секций доходило до 11 000 человек, что свидетельствовало об огромном интересе к VIII Менделеевскому съезду со стороны широких масс химиков нашей страны. На последнем заседании съезда его участники под бурные аплодисменты приняли текст приветствия Центральному Комитету Коммунистической партии Советского Союза, в котором деятели химической науки и промышленности выразили решимость всеми силами способствовать выполнению начертанной партией программы по ускоренному развитию химической промышленности. Съезд принял также обращение ко всем химикам Советского Союза. На этом же заседании от имени иностранных участников съезда болгарский ученый Димитр Иванов поблагодарил советских химиков за гостеприимство и высказал полное удовлетворение всех иностранных гостей успехами съезда. С заключительным словом выступил академик А. Н. Несмеянов подытоживший работу съезда и объявивший съезд закрытым.

Бюро Отделения химических наук по докладу заместителя председателя Оргкомитета съезда члена-корр. Н. М. Жаворонкова приняло постановление, в котором утвердило отчет о работе VIII Менделеевского съезда и отметило большое значение съезда в деле мобилизации широкой химической общественности на выполнение решений XXI съезда КПСС и майского Пленума ЦК КПСС. Бюро Отделения признало необходимым систематически созывать Менделеевские съезды один раз в 3—4 года и таким образом очередной IX съезд созвать в 1962 или 1963 году. В постановлении Бюро Отделения отмечена целесообразность организации тематических Менделеевских съездов, посвященных развитию отдельных крупных разделов химической науки.

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

С 14 по 18 июня 1960 г.
В МОСКВЕ СОСТОИТСЯ
МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ
ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Основные направления работы Симпозиума

1. Синтез новых типов полимеров
2. Процессы полимеризации и поликонденсации
3. Химические превращения в полимерных цепях

Подготовительная работа проводится Оргкомитетом,
Подробные информации о порядке участия в Симпозиуме
будут разосланы заинтересованным организациям и лицам.

Адрес оргкомитета
Москва, В-312, 1 Академический проезд, д. 18.
тел. В 5-00-01, доб. 26

Цена 15 руб.